

THÈSE

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE SPECIALITE (3^e CYCLE)

EN PHYSIQUE (SPECTRONOMIE)

PAR

Bernadette FEMELAT

Licenciée ès Sciences

ANALYSE DE LA STRUCTURE DE ROTATION DES SYSTEMES ${}^1\Pi-{}^1\Sigma$ ET ${}^1\Sigma-{}^1\Sigma$ DE LA MOLECULE AsN

Soutenue le 14 Décembre 1968, devant la Commission d'Examen.

MM. J. JANIN	Président
J. D'INCAN	} Examineurs
R. GRANDMONTAGNE	
M. DUFAY	

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1968

THÈSE

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE SPECIALITE (3^e CYCLE)

EN PHYSIQUE (SPECTRONOMIE)

PAR

Bernadette FEMELAT

Licenciée ès Sciences

ANALYSE DE LA STRUCTURE DE ROTATION DES SYSTEMES ${}^1\Pi-{}^1\Sigma$ ET ${}^1\Sigma-{}^1\Sigma$ DE LA MOLECULE AsN

Soutenue le 14 Décembre 1968, devant la Commission d'Examen.

MM. J. JANIN	Président
J. D'INCAN	} Examineurs
R. GRANDMONTAGNE	
M. DUFAY	

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1968

Digitized by the Internet Archive
in 2026



https://archive.org/details/IA41552628_0010

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs honoraires

MM. de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MOUSSA, JAFFARD, EYRAUD Henri,
DEJARDIN, VIRET, AUMERAS.

Doyen

M. J. BRACONNIER.

Assesseurs

MM. L. DAVID
J. BOIDIN

Professeurs

MM. H. LONGCHAMBON	Minéralogie
M. PRETTRE	Chimie industrielle
C. COURTY	Chimie-Physique
R. KUHNER	Botanique
G. MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
R. PARIS	Chimie minérale
J. JANIN	Physique générale
J. FLANDRIN	Géologie appliquée
R. BERNARD	Physique industrielle
V. NIGON	Zoologie expérimentale
H. GAUTHIER	Géologie
J. WAUTIER	Zoologie
J. CHOPIN	Chimie biologique
J. BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
J. CUEILLERON	Chimie
C. EYRAUD	Chimie appliquée
A. SARAZIN	Physique nucléaire
J. BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
G. PERES	Physiologie
G. MESNARD	Electronique
R. GRANDMONTAGNE	Physique
A. BOUTILLIER	Minéralogie
J. LAFOUCRIERE	Physique nucléaire théorique
J. DREUX	Chimie organique
S. TEICHNER	Chimie industrielle
M. PAVANS de CECCATY	Zoologie

MM. J.C. MERLIN	Chimie analytique
M. DUFAY	Physique de l'Atmosphère
G. PHILBERT	Physique
R. COHEN-ADAD	Chimie
L. DAVID	Géologie
J. CHANEL	Psychophysiologie
G. MAURY	Méthodes Mathématiques de la Physiq
J. DEPRAZ	Physique nucléaire
J. GAUTHIER	Chimie
F. GAUME	Physique
R. UZAN	Physique
J.M. LEGAY	Biologie animale
A. LAFORGUE	Physique
J. GERMAIN	Chimie
M. CHENEVOY	Pétrographie
J. BIGAY	Astronomie
Mme M. ERICSON	Physique
MM. G. DESCOTES	Chimie organique
M. LAMBERT	Physique nucléaire

Professeurs sans chaire

MM. R. FERON	Mathématiques
R. GINET	Zoologie
G. ASCH	Physique
P. MICHEL	Minéralogie
Mlle M. MAITROT	Physique
MM. P. GEVIN	Géologie
D. PONASSE	Mathématiques
J. d'INCAN	Physique C.S.U.
P. LEFEBVRE	Mathématiques
R. PERNET	Mathématiques
R. CHERY	Physique
R. BERGEON	Physique C.S.U.
Mlle D. GAUTHERON	Chimie biologique
MM. A. ERBEIA	Physique
Y. LEMOIGNE	Botanique
L. MARTEL	Mécanique
G. MICHEL	Biochimie
P. PICARD	Mathématiques
P. LEBRETON	Biologie végétale
J. TOUSSET	Chimie
E. COMBET	Mathématiques
J. DAVID	Biologie animale (Entomologie).

Maîtres de Conférences

MM.	G. DEMARCO	Géologie
	R. SCHMITT	Physique
	A. LAURENT	Chimie organique
	A. ROT	Mathématiques
	P. BETHOUX	Mathématiques
	M. GUSAKOW	Physique
Mlle	G. THOMAS	Chimie minérale
MM.	H. BUCHWALTER	Mathématiques C.S.U.
	J. BOUZON	Mathématiques C.S.U.
	J. COSNIER	Psychophysiologie
Mlle	D. LAMOURE	Biologie végétale
MM.	M. PORTHAULT	Chimie C.S.U.
	G. VALLET	Chimie macromoléculaire
	Y. HAUGAZEAU	Mathématiques
	R. ENAY	Géologie
	P. BERTHET	Biologie végétale
	J. BRUN	Biologie animale
	J. DELMAU	Physique
	E. EL BAZ	Physique-Electricité
	R. FONTANGES	Physiologie
	J. HUET	Chimie
	P. REMOND	Mathématiques C.S.U.
	P. JANIN	Mathématiques
	C. RUHLA	Physique
	C. DUPUY	Physique
	M. CHASTRETTE	Chimie
	J. PARIS	Chimie
	J. DAILLIE	Biologie animale
	J.P. LARPENT	Biologie végétale
Mlle	M.J. WORBE	Physiologie
MM.	A. HOLLEY	Psychophysiologie
	J.P. BURQ	Physique
	A. ROUX	Biologie animale
	J. GORE	Chimie organique
	P. DAZORD	Mathématiques
	M. SIBONY	Mathématiques

Maître de Conférences adjoint

M.	P. PIERRON	Chimie
		<u>Conseiller administratif</u>

M. J. BURNET

Secrétaire principal honoraire

M. A. ROUX.

Personnels exerçant leurs fonctions

à l'I.N.S.A. à LYON

Directeur : M. M. BONVALET

Professeurs

MM. R. GELIN	Chimie organique
R. ARNAL	Electronique
M. PEYRON	Chimie-Physique
L. EYRAUD	Electricité - Electrotechnique
P. LAVIOLETTE	Biologie animale
H. PACHECO	Chimie biologique
E. PERNOUX	Optique
M. ROLIN	Thermodynamique chimique
	Physique de la Matière

Professeurs sans chaire

MM. R. GOUTTE	Electricité - Electrotechnique
J. BOUSQUET	Chimie minérale
C. GUILLAUD	Electricité - Electrotechnique
J. LAFON	Mathématiques (Mécanique)

Maîtres de Conférences

MM. M. CHEVRETON	Chimie (Mécanique)
B. CLAUDEL	Cinétique chimique
L. CRONENBERGER	Chimie biologique
C. DUC-MAUGE	Chimie 1ère année
P. GOBIN	Métallurgie
M. GODET	Mécanique
J. GOLE	Chimie macromoléculaire
C. GUITTARD	Optique
J. JOUBERT	Mécanique
M. LALANNE	Mathématiques
B. LESPINASSE	Génie chimique
G. MONNIER	Chimie des Métaux
J. L. PETIT	Electrotechnique
P. PINARD	Physique de la Matière
M. RICHARD	Electricité - Electrotechnique
R. RIVIERE	Cristallographie
J. ROBIN	Chimie minérale industrielle
F. SALLES	Mécanique
L. SICARD	Mécanique
F. STOEBER	Microbiologie

Personnels exerçant leurs fonctions
aux I.U.T. de LYON et de SAINT-ETIENNE

I.U.T. - LYON

Directeur

M. L. FEUVRAIS

Professeur

M. L. FEUVRAIS

Physique

Maîtres de Conférences

MM. B. POUYET

Photochimie

A. VILLE

Biologie appliquée

R. BOUCHÉ

Informatique

M. GAILLARD

Electronique

I.U.T. - SAINT-ETIENNE

Directeur

M. J. -C. MERLIN

Maîtres de Conférences

MM. A.L. COTTON

Génie électrique

M. DAILLER

Physique

Personnels exerçant leurs fonctions
à l'Ecole Centrale Lyonnaise

Professeur sans Chaire

M. J. MATHIEU

Mécanique des Fluides

Maître de Conférences

Mlle G. COMTE-BELLOT

Mécanique des Fluides

Maître de Conférences associé

M. A. MOIROUX

Mécanique appliquée

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Spectroscopie et de Luminescence de la Faculté des Sciences de LYON.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur le Professeur J. JANIN, Directeur du Laboratoire, pour l'intérêt qu'il a, avec bienveillance, manifesté pour ce travail ainsi que pour les avis dont il a bien voulu m'éclairer.

Monsieur le Professeur J. d'INCAN a assumé la direction de ces recherches; sans ses conseils elles n'auraient pu être menées à bien et je l'en remercie très vivement. Je ne voudrais cependant pas oublier toute l'aide qu'il m'a apportée par ses encouragements. J'aimerais donc qu'il trouve ici l'expression de ma très profonde reconnaissance.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur R. GRANDMONTAGNE des facilités dont il m'a permis de disposer dans son laboratoire et je lui suis très reconnaissante ainsi qu'à Monsieur le Professeur M. DUFAY d'avoir accepté de faire partie de mon Jury.

J'adresse tous mes remerciements à mes camarades de laboratoire - et très particulièrement à J. -P. GOURE et à P. PERDIGON

que tous les dépannages d'urgence que nécessitent parfois les heurs et malheurs d'un travail expérimental ont toujours trouvés disponibles sur-le-champ.

Enfin, je ne voudrais pas omettre de remercier ici Madame BERNIER pour toute la patience et toute la gentillesse avec lesquelles elle a accepté de "cent fois sur sa machine replacer ses stencils".

INTRODUCTION

Le spectre de la molécule diatomique AsN a été excité pour la première fois en 1934, par SPINKS ^{/1/}, dans une décharge à travers de l'azote en présence d'arsenic. Le transformateur utilisé fournissait une puissance de 1 kw sous une tension de 6000 v. Dans ces conditions expérimentales, l'auteur observe une trentaine de bandes et il en a classé une dizaine dans un tableau de Deslandres, les attribuant à une transition $^1\Pi - X^1\Sigma$ par analogie avec le spectre de PN. Ce système de bandes dégradées vers les grandes longueurs d'onde s'étend dans la région spectrale comprise entre 2400 et 3100 Å.

A notre connaissance, aucune analyse de rotation de ces bandes n'a été publiée jusqu'ici; c'est cette étude que l'on s'est donc proposé d'entreprendre.

On a excité le spectre de la molécule AsN dans une décharge haute fréquence et l'on a pu, malgré les nombreuses perturbations que présentent toutes les bandes du système $^1\Pi - X^1\Sigma$, réaliser une analyse partielle de la structure de rotation des bandes (0,0), (0,1) et (0,3) ^{/2/} et mettre ainsi en évidence certaines des perturbations du niveau $v=0$ de l'état $^1\Pi$.

On a, d'autre part, dans les mêmes conditions expérimentales, observé une nouvelle bande qui a été attribuée à une transition

(0,0) d'un système, jusqu'ici inconnu, $^1\Sigma - ^1\Sigma$ de AsN. L'analyse de rotation de cette bande a confirmé cette attribution tout en permettant d'obtenir avec une grande précision les constantes de rotation des états électroniques correspondants ^{/3/}. Les valeurs ainsi obtenues ont permis d'identifier l'état inférieur de la transition inconnue avec l'état fondamental de la molécule.

Enfin, la considération des énergies respectives de l'état $^1\Pi$ et de l'état supérieur de la transition inconnue étudiée nous a permis de proposer une configuration électronique pour l'état fondamental de la molécule AsN.

CHAPITRE I

EXCITATION ET DESCRIPTION DU SPECTRE DE AsN.

I - DISPOSITIF EXPERIMENTAL.

- Source.

Le spectre de la molécule AsN a été excité en soumettant à un champ électromagnétique de haute fréquence un mélange d'azote et de vapeur d'arsenic. La vapeur d'arsenic s'obtient en chauffant de l'arsenic solide de pureté 99,9995 % tandis que l'azote spectroscopiquement pur est fourni par la Société "L'Air Liquide".

Le générateur d'énergie utilisé est un appareil industriel, essentiellement constitué de deux triodes oscillatrices T 150 1 fonctionnant en classe C. De puissance maximale 1000 watts, il fournit une tension de fréquence 27 M H.

La figure 1 représente l'ensemble du dispositif utilisé pour obtenir l'excitation du spectre. Le tube à décharge est un cylindre de quartz de 7 cm de longueur et de 2,5 cm de diamètre. L'une des bases est une face plane à travers laquelle on observe le rayonnement, l'autre extrémité est reliée par l'intermédiaire d'un raccord quartz-pyrex à un ballon

de quatre litres. L'ensemble du tube et du ballon peut être mis en communication avec une installation à vide comprenant une jauge de MacLeod et un groupe de pompage constitué d'une pompe primaire à palettes et d'une pompe secondaire à diffusion d'huile. On peut obtenir ainsi une pression limite de l'ordre de 10^{-6} mm de mercure. Les extrémités du tube à décharge sont placées à l'intérieur de deux électrodes de forme annulaire et reliées au générateur par un câble coaxial. L'ensemble du tube et des électrodes est disposé dans un four cylindrique, de 40 cm de longueur et de 3,5 cm de diamètre intérieur, permettant d'obtenir des températures variables inférieures à 1100°C . La température d'équilibre du four est déterminée, jusqu'à 600°C , à l'aide d'un thermomètre à mercure.

Le mode opératoire à l'aide de ce dispositif est alors le suivant :

- on introduit l'arsenic solide dans le tube à décharge avant de le souder au ballon,
- on réalise alors un très bon vide à l'intérieur du tube, introduit dans un four à 800°C , de façon à obtenir un dégazage suffisant des parois,
- l'arsenic est ensuite ramené par distillation dans le tube où l'on introduit l'azote sous une pression de 1 mm de mercure,
- l'ensemble du tube et du ballon est alors isolé du reste de la canalisation.

Comme l'avaient déjà montré les expériences de SPINKS, il est nécessaire de disposer d'une réserve suffisante d'azote, car la molécule AsN produite par la décharge est un composé chimiquement stable. Sa formation dans une enceinte de faible volume entraîne une chute rapide de la pression d'azote, produisant ainsi l'interruption de la décharge. Dans le dispositif utilisé, le ballon de quatre litres, constitue donc la réserve de gaz nécessaire.

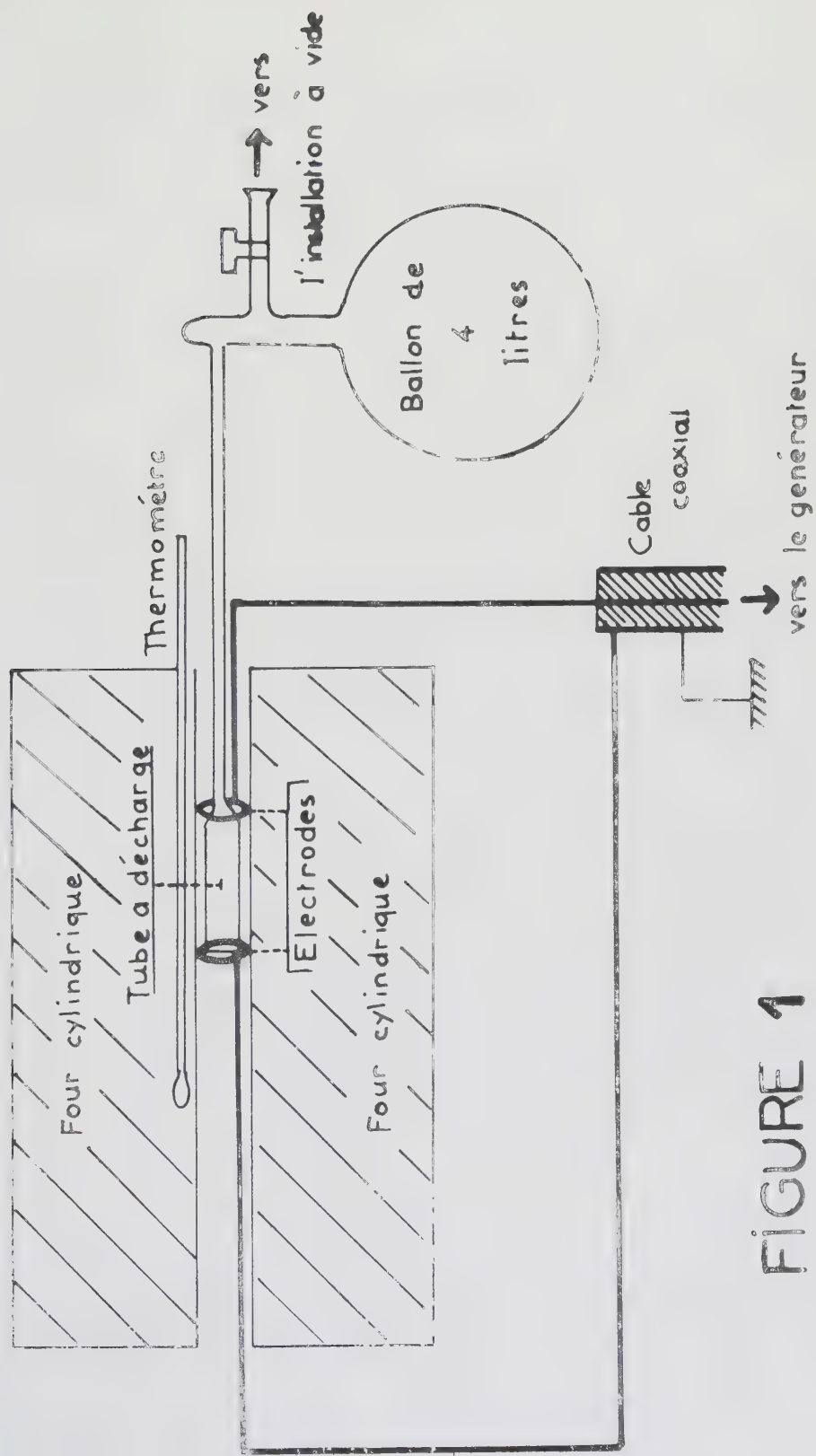


FIGURE 1

Lorsque la décharge se produit à température ambiante, on observe seulement le spectre de la molécule d'azote, car la pression de vapeur de l'arsenic est alors pratiquement nulle.

Pour obtenir le spectre de la molécule AsN , il faut porter l'ensemble du tube et des électrodes à une température au moins égale à 450°C , l'intensité de l'émission augmentant avec la température. L'arsenic distille à l'extérieur du four, en dehors du tube proprement dit, avec une vitesse d'autant plus grande que la température du four est plus élevée. La décharge prend alors une couleur mauve caractéristique du spectre de la molécule As_2 . Cette émission cesse lorsqu'il n'y a plus d'arsenic solide dans le tube, tandis que la décharge prend une teinte rouge. Il est alors plus facile d'observer le spectre de la molécule AsN qui recouvre en partie le domaine des longueurs d'onde du spectre U.V. de As_2 .

Cette observation peut se faire durant quelques heures, au cours d'un régime lentement variable, pendant lequel l'intensité de l'émission diminue régulièrement à mesure que la vapeur d'arsenic se condense sur les parties froides du système. Les meilleures conditions d'observation, celles pour lesquelles l'émission est assez intense pendant un temps suffisamment long, correspondent à une température voisine de 580°C .

Analyse.

Le rayonnement émis par la molécule AsN a été étudié à faible et à haute résolution. Le spectrographe utilisé dans l'étude à faible résolution est un appareil SOFICA, à réseau concave, comportant 1200 traits par millimètre et ouvert à $f/19$. Dans l'étude à haute

résolution, les clichés ont été obtenus à l'aide d'un appareil de la Société Hilger. Avec ce spectrographe, de montage Hébert et de 3,4 m de focale, on utilise le troisième ordre d'un réseau comportant 1200 traits par millimètre.

Dans tous les cas, les spectres ont été enregistrés sur film Kodak "Spectrum analysis n°1" ou "SWR". Le spectre de référence utilisé est celui du fer, obtenu avec un arc alimenté sous une tension continue de 128 V en série avec un rhéostat. Les longueurs d'onde des raies du fer ont été données par la table de SAIDEL, PROKOFJEW et RAISKI /4/.

Un comparateur Hilger a permis d'effectuer les mesures de distances sur les clichés à quelques microns près.

A faible résolution, la dispersion obtenue sur le film est environ de $5,5 \text{ \AA/mm}$ dans le premier ordre du réseau et de $2,7 \text{ \AA/mm}$ dans le deuxième ordre. Elle peut être considérée comme constante pour toute l'étendue d'une bande qui correspond sur les clichés à une longueur d'environ 1 cm. Cette dispersion a été calculée à partir de toutes les raies du spectre de référence dans la région considérée, et en ajustant une formule de dispersion linéaire par la méthode des moindres carrés. Cette méthode, décrite ci-dessous, conduit, dans ce cas, à des calculs assez simples.

En effet, dans le cas général où l'on mesure deux grandeurs x et y reliées théoriquement par une loi $y = f(x)$, aux valeurs mesurées x_i de la variable x correspondent les valeurs mesurées y_i et théoriques $Y_i = f(x_i)$ de la fonction y , séparées par un écart $e_i = Y_i - y_i$. Les méthodes d'ajustement permettent de déterminer, à partir des couples de valeurs expérimentales (x_i, y_i) , les paramètres définissant la fonction

$f(x)$ dont la forme est supposée connue a priori. La méthode des moindres carrés consiste à choisir ces paramètres de façon à rendre minimale la somme $\sum e_i^2$ des carrés des écarts e_i relatifs à l'ensemble des points considérés. Dans le cas d'une fonction linéaire $Y = ax + b$, on a $e_i = Y_i - y_i = ax_i + b - y_i$. $\sum e_i^2$ se présente alors sous la forme d'un trinôme en a et en b qui devient minimal pour les valeurs de a et de b telles que :

$$\frac{\partial (\sum e_i^2)}{\partial a} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial (\sum e_i^2)}{\partial b} = 0$$

L'expression de ces conditions conduit à un système linéaire de deux équations à deux inconnues a et b :

$$\begin{cases} a \sum x_i + Nb = \sum y_i \\ a \sum x_i^2 + b \sum x_i = \sum x_i y_i \end{cases}$$

dans lequel N représente le nombre de points expérimentaux utilisés.

En appliquant cette méthode aux raies du spectre de référence, on détermine une formule linéaire $\lambda = \lambda_0 + dx$ reliant la longueur d'onde λ d'une raie à son abscisse x . Cette formule est alors utilisée pour déterminer, à partir de leurs abscisses, les longueurs d'onde inconnues des raies de la structure de rotation étudiée.

Les écarts entre les valeurs théoriques des longueurs d'onde des raies de référence et leurs valeurs recalculées à l'aide de la formule de dispersion ne dépassent pas $0,02 \text{ \AA}$. On peut donc admettre cette valeur comme incertitude maximale sur les longueurs d'onde mesurées dans une étude à faible résolution.

Sur un film obtenu à haute résolution, la dispersion est environ de $0,65 \text{ \AA/mm}$. L'étendue de la bande sur le cliché est suffisamment

grande dans ce cas pour qu'il soit nécessaire d'utiliser, dans le calcul des longueurs d'onde, une formule de dispersion non linéaire. La précision des mesures est d'ailleurs telle qu'il est suffisant d'introduire un terme du deuxième ordre. Dans ces conditions, on retrouve par le calcul les longueurs d'onde du spectre de référence à 0,005 Å près environ.

Dans toutes les études faites, les nombres d'ondes ont été déduits des longueurs d'onde mesurées, au moyen de la table de conversion du "National Bureau of Standards" /5/. L'erreur sur les nombres d'ondes des raies de rotation étudiées, correspondant aux incertitudes sur les longueurs d'onde mesurées, peut alors être évaluée à $0,3 \text{ cm}^{-1}$ dans le cas d'une étude à faible résolution, et à $0,04 \text{ cm}^{-1}$ dans celui d'une étude à haute résolution.

II - DESCRIPTION DU SPECTRE.

Le spectre moléculaire ultraviolet émis dans la décharge est essentiellement constitué de systèmes de bandes des molécules N_2 et AsN . On obtient également le spectre de la molécule As_2 lorsque la pression de vapeur de l'arsenic est très élevée. Certains clichés ont pu cependant être enregistrés dans des conditions telles qu'il n'y ait pas émission du spectre de bandes de As_2 .

Le spectre émis est alors constitué :

- du second système positif de l'azote,
- du système ${}^1\Pi - {}^1\Sigma$ de la molécule AsN ,
- d'une bande isolée dont l'arête se trouve à $3431,8 \text{ Å}$ et dont on montrera l'appartenance possible au spectre de AsN .

Système ${}^1\Pi - {}^1\Sigma$.

Dans son analyse de vibration du système ${}^1\Pi - {}^1\Sigma$, SPINKS a regroupé dans un tableau de Deslandres, les dix bandes les plus intenses du spectre de la molécule AsN.

Il a également signalé l'existence, dans la même région spectrale, d'une vingtaine d'autres bandes semblant appartenir au même système, mais sans en donner les longueurs d'onde. Toutes ces bandes ont pu être observées et leurs arêtes mesurées. Les longueurs d'ondes correspondantes sont indiquées dans le tableau I.

Ces bandes semblent, sur les clichés, se répartir en séquences successives. L'établissement du tableau de Deslandres complet présente cependant d'assez grandes difficultés. En effet, pour pouvoir faire figurer toutes les bandes dans ce tableau, il faudrait admettre que plusieurs des niveaux de vibration de l'état supérieur ${}^1\Pi$ subissent des déplacements parfois considérables. SPINKS a admis que le niveau $v=2$ était déplacé de 33 cm^{-1} , en appuyant la vraisemblance de cette hypothèse sur l'existence de perturbations extrêmement intenses dans la structure de rotation des bandes. La classification de toutes les bandes dans le tableau supposerait que certains niveaux subissent des déplacements encore plus importants que celui du niveau $v=2$. Une telle hypothèse ne pourrait être admise qu'après une confirmation qui ne peut être apportée que par l'étude complète de la structure de rotation de toutes les bandes observées. Cette étude est rendue difficile par l'existence, déjà signalée, de très fortes perturbations. Seul un essai d'analyse de rotation partielle a été tenté, dans le cas des bandes (0-0), (0,1) et (0,3) où les perturbations semblent assez localisées.

Tableau I

Transitions attribuées au système $^1\Pi - ^1\Sigma$.

λ_H (Å)	(v', v'')
3210,3	
3199,2	
3178,7	
3165,4	
3080,3	
3067,0	
* 3051,0	(0, 3)
* 3007,8	(3, 5)
2987,2	
2973,4	
2957,4	
* 2884,7	(1, 2)
* 2868,7	(0, 1)
2845,8	
* 2833,5	(3, 3)
* 2784,2	(0, 0)
2752,7	
2733,4	
* 2719,5	(1, 0)
2707,5	
2688,0	
* 2675,6	(3, 1)
* 2656,5	(2, 0)
2633,6	
2614,5	
* 2602,0	(3, 0)
2562,9	
2544,2	

N.B. Les astérisques indiquent les bandes classées par SPINKS.

Bande $\lambda = 3431,8 \text{ \AA}$.

On observe également dans le spectre une bande relativement intense, dégradée vers les grandes longueurs d'onde, dont l'arête se trouve à $3431,8 \text{ \AA}$ et qui ne peut être attribuée à aucune des transitions connues des molécules N_2 , As_2 ou AsN . On peut d'ailleurs observer cette bande sur des clichés pris dans des conditions où le spectre caractéristique de la molécule As_2 n'apparaît pas : elle ne peut donc pas être attribuée à cette molécule. D'autre part, le spectre 1 de la planche reproduit des clichés correspondant à différentes conditions de température et permet de comparer l'évolution des intensités relatives des diverses composantes du spectre. En particulier, le cliché (a) a été pris à la température ambiante : dans ces conditions, la tension de vapeur de l'arsenic est pratiquement nulle et seul le spectre de N_2 est émis; on remarque alors que, dans ce cas, la bande considérée n'apparaît pas. Enfin, sur les clichés pris à des températures plus élevées, l'intensité de cette bande varie de la même façon que l'intensité du système ${}^1\Pi - {}^1\Sigma$ de AsN . Il semble donc que cette bande puisse être attribuée au spectre de la molécule AsN .

La bande considérée appartient à un domaine spectral nettement séparé de celui où s'étend le système ${}^1\Pi - {}^1\Sigma$.

Il faut noter, d'autre part, que la structure de rotation de la bande considérée apparaît très différente de celles des bandes du système ${}^1\Pi - {}^1\Sigma$. Dans ces dernières on distingue, en effet, deux arêtes, l'une formée par la branche R, l'autre par le début de la branche Q.

Par ailleurs, dans les régions non perturbées de ces bandes, on observe des superpositions périodiques de composantes de branches distinctes. Au contraire, la bande étudiée, dont l'arête unique se situe à

3431,8 Å, présente une structure de rotation très développée et parfaitement régulière dans laquelle on distingue deux branches superposées au voisinage de l'arête et dont les composantes s'écartent ensuite graduellement, les branches conservant cependant des courses parallèles.

On peut donc considérer que la transition correspondante est une transition inconnue de la molécule AsN, entre des états électroniques dont on déterminera les caractéristiques par l'analyse de rotation.

CHAPITRE II

ANALYSE DE ROTATION DES BANDES (0,0), (0,1) ET (0,3) DU SYSTEME ${}^1\Pi - {}^1\Sigma$.

Parmi les bandes les plus intenses du système ${}^1\Pi - {}^1\Sigma$ il semble que, dans le cas des bandes (0,0) et (0,1), les perturbations soient assez localisées pour permettre de tenter une analyse de rotation partielle. Cette analyse, effectuée à partir de clichés à faible résolution, pourra être confirmée par l'étude de la bande (0,3), qui, bien que plus faible que les précédentes peut cependant être observée.

I - IDENTIFICATION DES DIFFERENTES BRANCHES ET METHODE D'ANALYSE.

Dans chacune des bandes (0,0) et (0,1), on observe un certain nombre de raies qui ne semblent pas déplacées et se situant entre des régions de fortes perturbations. On distingue, en effet, dans la bande (0,0) une quinzaine de raies intenses qui semblent correspondre aux composantes successives d'une même branche et dans la bande (0,1), deux séries de raies d'intensités voisines appartenant vraisemblablement à deux branches distinctes. Il est nécessaire de faire alors une hypothèse sur la nature des branches correspondant aux différentes séries de raies observées. La transition électronique qui donne naissance à

ces bandes est une transition $^1\Pi - ^1\Sigma$. Les bandes correspondant à une telle transition se composent de trois branches P, Q, R, parmi lesquelles la branche Q est de beaucoup la plus intense. On peut donc identifier à une branche Q, la série de raies intenses de la bande (0,0). Quant aux deux séries de raies observées dans la bande (0,1), elles sont d'intensités voisines et se trouvent dans la même région spectrale, certaines raies de l'une des séries étant situées entre deux raies appartenant à l'autre série. Dans ces conditions, il est facile de déterminer la série la plus intense correspondant à la branche Q, même dans le cas où la différence d'intensité est relativement faible. D'une intensité légèrement inférieure, la seconde série de raies appartient donc à la branche P; en effet, les composantes de la branche R correspondraient dans cette région spectrale à des nombres quantiques trop élevés pour que cette branche puisse être observée avec une intensité notable. En revanche, ce sont les raies de la branche R qui forment l'arête de ces bandes puisqu'elles sont dégradées vers les grandes longueurs d'onde. Cependant, au voisinage de cette arête, les composantes de rotation ne sont pas résolues, mais on distingue nettement une seconde arête déplacée vers les grandes longueurs d'onde d'environ 5 cm^{-1} . Cette seconde arête correspondrait aux premières raies de la branche Q et son nombre d'ondes est donc approximativement égal à celui de l'origine de la bande.

Le but proposé ici est de déterminer des constantes de rotation permettant de calculer théoriquement les nombres d'ondes expérimentaux des séries observées de raies non perturbées, ainsi que les nombres d'ondes des arêtes R. On admet en effet, compte tenu de l'allure des spectres, que les perturbations n'affectent qu'un nombre limité de raies éloignées de l'arête.

L'étude des parties identifiées des branches Q permet d'obtenir par un procédé graphique une valeur approchée de la différence $B'' - B'$.

Cette valeur, jointe à la valeur approximative du nombre d'ondes de l'origine considéré comme égal au nombre d'ondes de l'arête Q, ne permet de fixer la numérotation quantique absolue des raies Q qu'à une unité près. L'examen des perturbations fournit cependant la correspondance entre raies de même nombre quantique, dans les branches Q des deux bandes.

Les renseignements complémentaires sont apportés par l'étude de la partie non perturbée de la branche P de la bande (0,1). On détermine tout d'abord les raies correspondantes de la bande (0,0), puis on leur attribue un nombre quantique de rotation.

La numérotation quantique attribuée finalement aux raies P et Q des séries observées dans les deux bandes devra permettre de calculer leurs nombres d'ondes avec des constantes remplissant l'ensemble de conditions suivantes :

- les nombres d'ondes des origines doivent être proches des valeurs expérimentales des arêtes Q,

- la valeur de la différence $B'' - B'$ doit être compatible dans chaque bande avec la valeur obtenue par procédé graphique,

- la valeur de la somme $B' + B''$ doit conduire à une valeur théorique du nombre d'ondes de l'arête R, permettant de retrouver sa valeur expérimentale aux erreurs de mesure près,

- la constante de rotation B' doit avoir la même valeur pour les deux bandes étudiées, car les transitions (0,0) et (0,1) proviennent du même niveau supérieur de vibration de l'état $^1\Pi$.

II - ETUDE DES BRANCHES Q DES BANDES (0,0) ET (0,1).

Détermination graphique de la valeur $B''-B'$: cas d'une branche Q.

La détermination graphique de la valeur $B''-B'$ s'effectue, dans le cas de la branche Q, par un procédé dérivé de la méthode proposée par RUAMPS ^{/6/}. Les nombres d'ondes des raies d'une branche Q sont représentés en première approximation par la formule :

$$\nu = \nu_0 - (B'' - B')J - (B'' - B')J^2$$

dans laquelle ν_0 désigne l'origine de la bande, B' la constante de rotation du niveau supérieur, B'' celle du niveau inférieur et J le nombre quantique de rotation de la raie considérée. On néglige alors les termes en J de degré supérieur à 2 et qui ne peuvent intervenir que pour des valeurs élevées du nombre quantique.

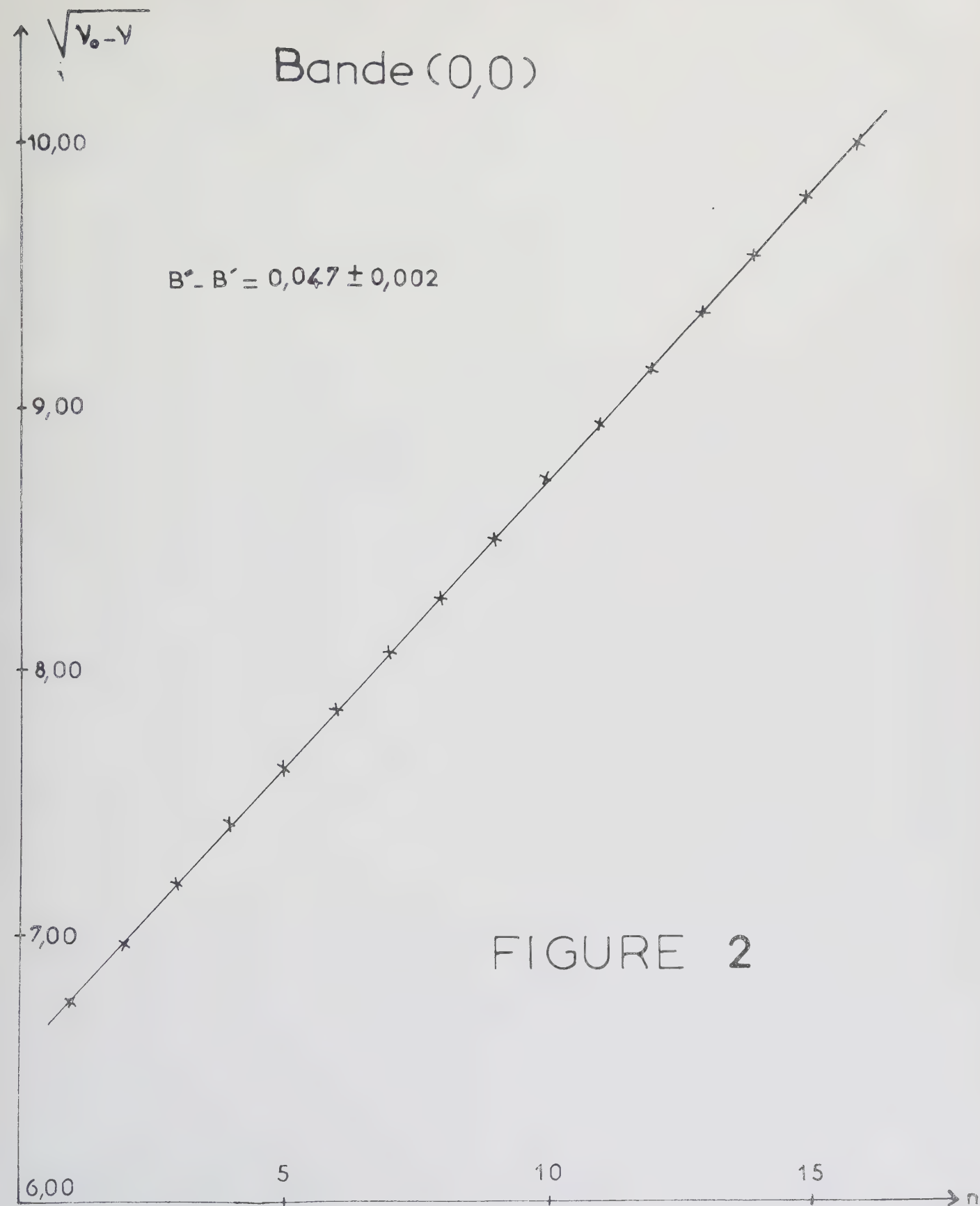
De cette formule, on tire la relation :

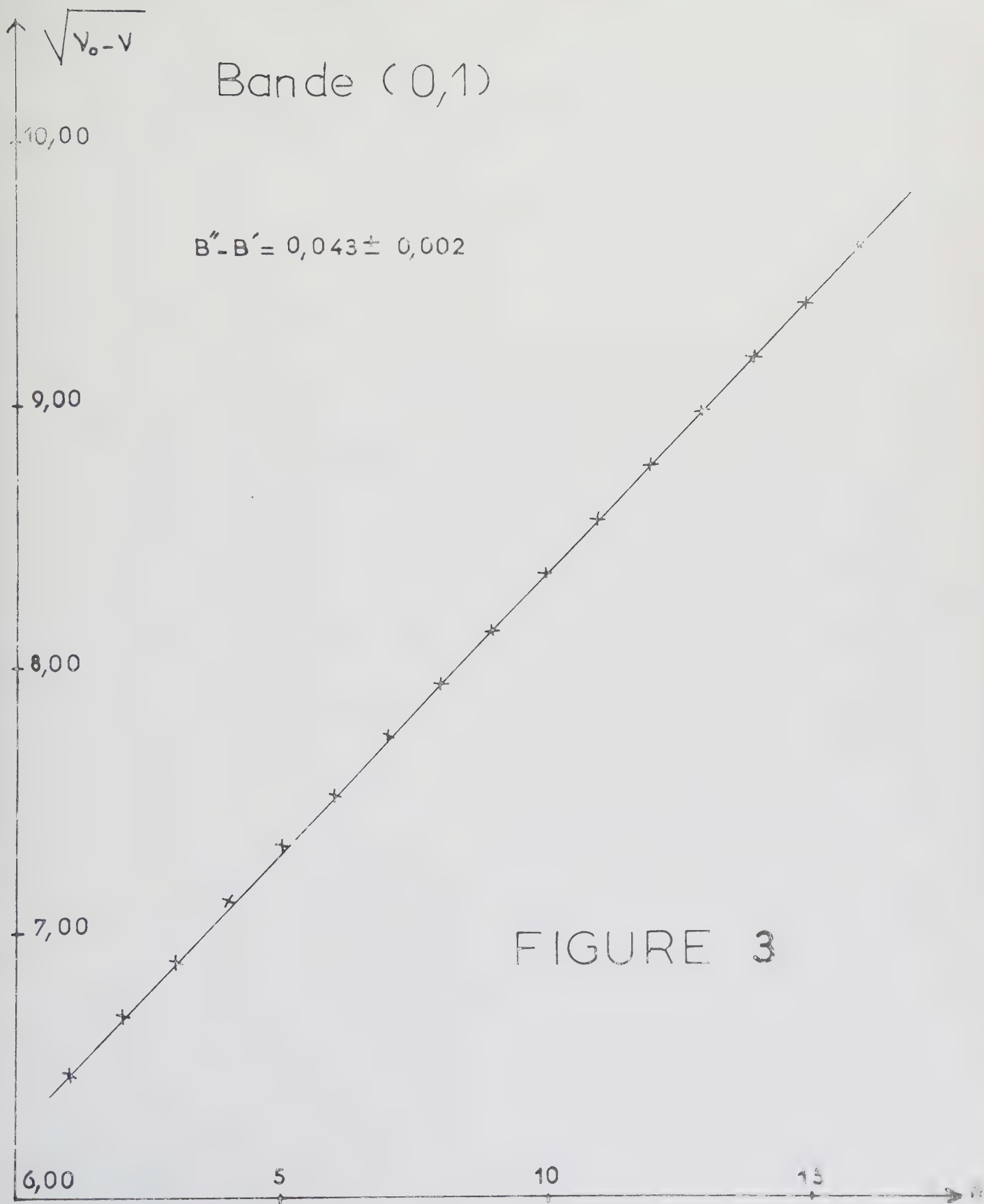
$$\sqrt{|\nu_0 - \nu|} = \sqrt{|B' - B''|} \sqrt{J(J+1)}$$

Pour des valeurs de J suffisamment grandes, on a : $\sqrt{J(J+1)} \sim J$ et par conséquent : $\sqrt{\nu_0 - \nu} \sim \sqrt{|B'' - B'|} J$.

La courbe représentant les valeurs de $\sqrt{|\nu_0 - \nu|}$ en fonction du nombre quantique J correspondant, ou de tout autre nombre $n = J + m$ qui se déduit de J par addition d'une constante m , est donc une droite de pente $\sqrt{|B'' - B'|}$. Les nombres quantiques correspondant à deux raies consécutives d'une même branche diffèrent d'une unité; on trace donc la droite représentant les valeurs $\sqrt{|\nu_0 - \nu|}$ en fonction d'entiers successifs et l'on déduit de sa pente la valeur de la différence $B'' - B'$. On peut évaluer à 4 % environ, la précision sur la valeur ainsi obtenue.

Pour déterminer une valeur approchée de la différence $B'' - B'$, on applique le procédé aux séries de raies attribuées aux branches Q des





deux bandes ; les droites ainsi obtenues sont représentées sur les figures 2 et 3. On en déduit les valeurs :

$$\begin{aligned} B'' - B' &= 0,047 \pm 0,002 \text{ cm}^{-1} \text{ pour la bande } (0,0) \\ B'' - B' &= 0,043 \pm 0,002 \text{ cm}^{-1} \text{ pour la bande } (0,1) \end{aligned}$$

Essai d'interprétation.

Il est alors possible de calculer théoriquement les nombres d'ondes de raies Q, qui correspondraient à la valeur graphique de $B'' - B'$ et à la valeur approximative de l'origine : $35.901,2 \text{ cm}^{-1}$ pour la bande (0,0), et $34.843,0 \text{ cm}^{-1}$ pour la bande (0,1). Ces nombres d'ondes sont alors des valeurs approchées des nombres d'ondes réels de la branche Q. La comparaison de ces valeurs avec les valeurs expérimentales les plus proches permet d'attribuer à chaque raie Q, un nombre quantique de rotation déterminé à quelques unités près. Dans chacune des hypothèses, on réajuste les valeurs initiales des constantes, de façon à obtenir la meilleure correspondance possible entre les valeurs théoriques et expérimentales des nombres d'ondes. Une hypothèse ne peut être retenue que si les écarts des valeurs approchées et des valeurs réajustées restent compris dans les limites d'incertitudes. Dans chaque bande, deux hypothèses remplissent cette condition. Les tableaux II et III indiquent les nombres d'ondes des séries observées de raies Q ainsi que les nombres quantiques qui peuvent leur correspondre.

Tableau II

Branche Q de la bande (0,0)			
J	$\nu_{\text{exp}} \text{ cm}^{-1}$	J	$\nu_{\text{exp}} \text{ cm}^{-1}$
30 ou 31	35 855,6	38 ou 39	35 829,2
31 ou 32	852,8	39 ou 40	825,2
32 ou 33	849,5	40 ou 41	821,5
33 ou 34	846,2	41 ou 42	817,6
34 ou 35	843,0	42 ou 43	813,6
35 ou 36	839,7	43 ou 44	809,5
36 ou 37	836,2	44 ou 45	805,1
37 ou 38	832,8	45 ou 46	801,1

Les nombres quantiques les plus faibles correspondent aux valeurs réajustées des constantes :

$$\nu_0 = 35\,900,8 \text{ cm}^{-1} \quad B'' - B' = 0,0484 \text{ cm}^{-1},$$

les nombres quantiques les plus élevés aux valeurs :

$$\nu_0 = 35\,901,7 \text{ cm}^{-1} \quad B'' - B' = 0,0466 \text{ cm}^{-1}.$$

Tableau III

Branche Q de la bande (0, 1)			
J	$\nu_{\text{exp}} \text{ cm}^{-1}$	J	$\nu_{\text{exp}} \text{ cm}^{-1}$
30 ou 31	34 801, 1	38 ou 39	34 776, 8
31 ou 32	798, 3	39 ou 40	773, 1
32 ou 33	795, 5	40 ou 41	769, 6
33 ou 34	792, 3	41 ou 42	766, 0
34 ou 35	789, 3	42 ou 43	762, 4
35 ou 36	786, 4	43 ou 44	758, 5
36 ou 37	783, 1	44 ou 45	754, 8
37 ou 38	780, 0	45 ou 46	750, 8

Les nombres quantiques les plus faibles correspondent aux valeurs réajustées des constantes :

$$\nu_0 = 34\,842,7 \text{ cm}^{-1} \quad B'' - B' = 0,0446 \text{ cm}^{-1}$$

et les nombres quantiques les plus élevés aux valeurs :

$$\nu_0 = 34\,843,5 \text{ cm}^{-1} \quad B'' - B' = 0,0429 \text{ cm}^{-1}.$$

Pour chacune des différentes hypothèses, l'écart entre les valeurs calculées et mesurées des nombres d'ondes est de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales.

L'étude des raies non perturbées des branches Q, laisse donc, pour chaque bande prise séparément, le choix entre deux hypothèses. En les combinant, on serait conduit à considérer quatre lots de valeurs possibles pour l'ensemble des constantes des branches Q dans les bandes (0,0) et (0,1). Cependant, on a pu identifier, comme on le montrera ultérieurement dans le chapitre IV, certaines raies perturbées des branches Q étudiées. L'examen de ces perturbations fixe sans ambiguïté les raies de chacune des bandes auxquelles doit être attribué un même nombre quantique. Dans ces conditions, le choix d'une hypothèse pour l'une des bandes (0,0) ou (0,1) implique nécessairement le choix pour l'autre bande, de l'hypothèse correspondante.

L'étude des branches Q conduit donc à deux ensembles de valeurs possibles des constantes, associés chacun à une numérotation quantique absolue des raies. La suite de l'étude doit donc permettre de choisir entre les deux hypothèses suivantes :

$$\text{Hypothèse I} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Bande (0,0) : } \nu_0 = 35\,900,8 \text{ cm}^{-1} \quad B''-B' = 0,0484 \text{ cm}^{-1} \\ \text{Bande (0,1) : } \nu_0 = 34\,842,7 \text{ cm}^{-1} \quad B''-B' = 0,0446 \text{ cm}^{-1} \end{array} \right.$$

$$\text{Hypothèse II} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Bande (0,0) : } \nu_0 = 35\,901,7 \text{ cm}^{-1} \quad B''-B' = 0,0466 \text{ cm}^{-1} \\ \text{Bande (0,1) : } \nu_0 = 34\,843,5 \text{ cm}^{-1} \quad B''-B' = 0,0429 \text{ cm}^{-1} \end{array} \right.$$

III - ETUDE DES BRANCHES P DES BANDES (0,0) ET (0,1).

Etude de la branche P de la bande (0,1).

La seconde série de raies observées dans la bande (0,1) a été attribuée à la branche P. Pour déterminer le nombre quantique de chaque raie, il faut employer la méthode déjà utilisée pour la branche Q qui consiste à comparer les valeurs expérimentales des nombres d'ondes à leurs valeurs calculées théoriques.

Les nombres d'ondes des raies d'une branche P sont représentés par la formule :

$$\nu_p = \nu_o - (B' + B'')J - (B'' - B')J^2$$

en négligeant, comme dans la formule relative à une branche Q, les termes en J de degrés supérieurs à 2.

L'étude de la branche Q a fourni deux ensembles de valeurs possibles des constantes ν_o et $B'' - B'$. D'autre part, la constante $B' + B''$ est reliée théoriquement aux constantes ν_o , $B'' - B'$ et au nombre d'ondes ν_H de l'arête R par l'égalité :

$$(B' + B'')^2 = 4(\nu_H - \nu_o)(B'' - B').$$

A l'aide de la valeur expérimentale de ν_H , on peut donc obtenir des valeurs approchées de $B' + B''$ dans les deux hypothèses possibles. Dans chaque cas, cette valeur approchée de $B' + B''$, jointe aux valeurs correspondantes de ν_o et de $B'' - B'$, permet de calculer des valeurs théoriques approchées des nombres d'ondes de la branche P. Pour obtenir, dans la région spectrale considérée, la meilleure coïncidence possible entre les valeurs calculées et mesurées des nombres d'ondes, on ne peut réajuster que la valeur approchée de $B' + B''$, puisque les

valeurs de ν_0 et $B'' - B'$ sont fixées par l'analyse de la branche Q. On constate alors, que, des deux hypothèses possibles, seule l'hypothèse I permet de trouver des constantes donnant des valeurs théoriques en bon accord avec les valeurs expérimentales et conduisant en même temps à une valeur calculée de ν_H compatible avec la valeur effectivement mesurée.

Par le rejet de l'hypothèse II, la numérotation quantique absolue des raies Q des deux bandes (0,0) et (0,1) se trouve déterminée d'une manière unique ainsi que celle des raies P de la bande (0,1). Le tableau IV indique les nombres d'ondes expérimentaux des raies non perturbées de la branche P ainsi que les nombres quantiques qui leur ont été attribués.

Tableau IV

Branche P de la bande (0,1)	
J	$\nu_{\text{exp}} (\text{cm}^{-1})$
35	34 752,2
36	748,1
37	744,1
38	739,4
39	735,1
40	730,4
41	725,8
42	721,0
43	716,0
44	711,0

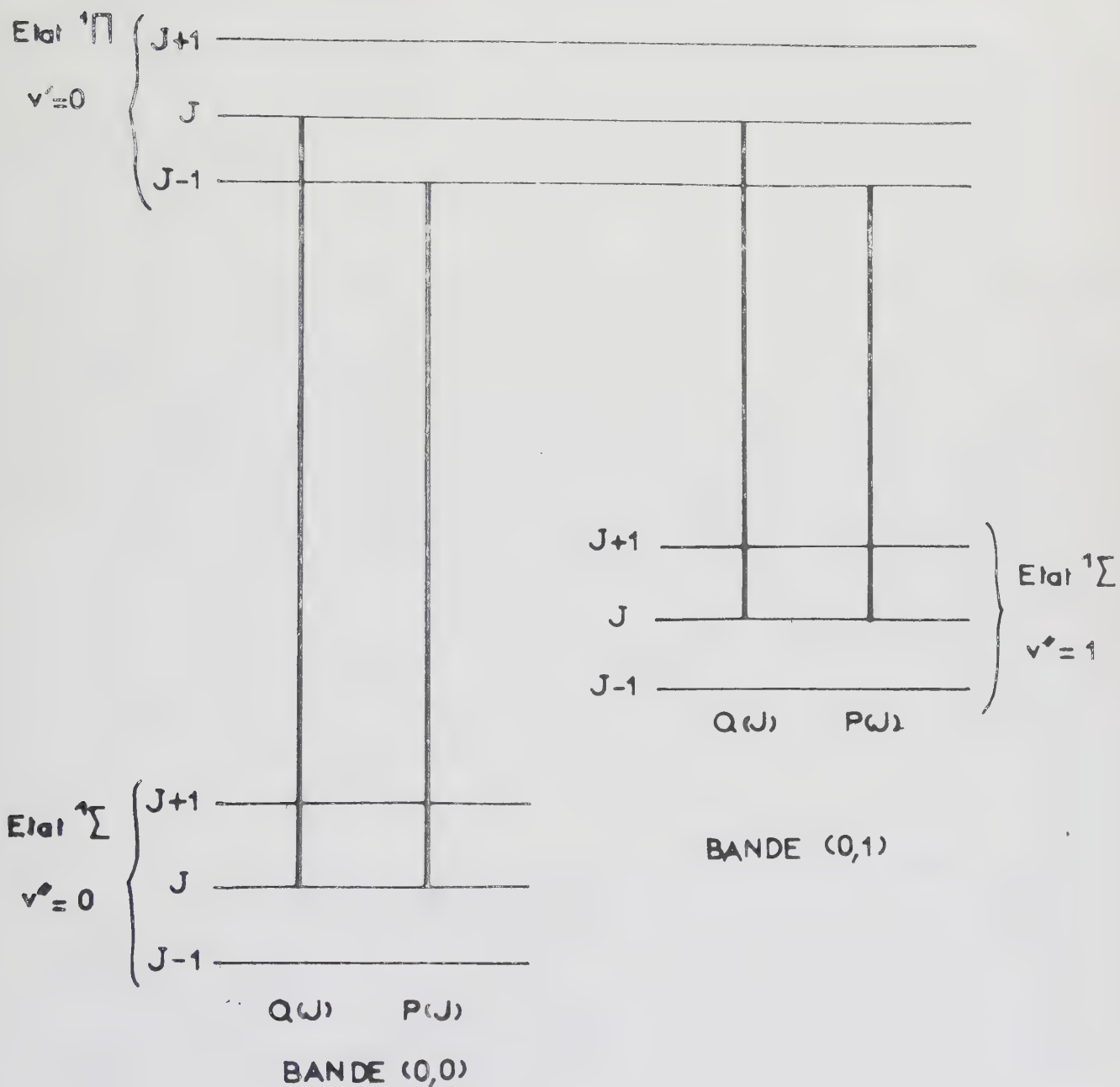


FIGURE 4

Identification des raies correspondantes de la bande (0,0).

Lorsqu'on connaît les deux raies Q des bandes (0,0) et (0,1) et la raie P de la bande (0,1) qui sont toutes trois affectées du même nombre quantique, il est possible de trouver la raie P correspondante de la bande (0,0) comme le montre la figure 4.

En effet, on constate que, dans une bande donnée, la différence $\nu_Q(J) - \nu_P(J)$ des nombres d'ondes de la raie Q et de la raie P de même nombre quantique J, représente la différence entre les niveaux de rotation J-1 et J du niveau supérieur de vibration de la transition. La valeur $\nu_Q(J) - \nu_P(J)$ est donc la même pour toutes les transitions provenant du même niveau, en particulier dans le cas des bandes (0,0) et (0,1). On a donc l'égalité :

$$\nu_Q(0,1) - \nu_P(0,1) = \nu_Q(0,0) - \nu_P(0,0)$$

D'où l'on tire

$$\nu_P(0,0) = \nu_Q(0,0) - [\nu_Q(0,1) - \nu_P(0,1)]$$

Cette relation peut être utilisée pour calculer théoriquement les raies P de la bande (0,0) puisque, pour les nombres quantiques compris entre 35 et 44, les raies P de la bande (0,1) et les raies Q des deux bandes ont pu être identifiées. Le tableau V indique les nombres d'ondes ainsi calculés et les valeurs expérimentales qu'on peut leur faire correspondre.

Tableau V

J	$\nu_Q(0,1)$ cm ⁻¹	$\nu_P(0,1)$ cm ⁻¹	$\nu_Q(0,1)$ - $\nu_P(0,1)$ cm ⁻¹	$\nu_Q(0,0)$ cm ⁻¹	$\nu_P(0,0)$ calc. cm ⁻¹	$\nu_P(0,0)$ exp cm ⁻¹	$\Delta \nu$ cm ⁻¹
35	34.786,4	34.752,2	34,2	35.839,7	35.805,5	35.805,4	-0,1
36	783,1	748,1	35,0	836,2	801,2	801,1	-0,1
37	780,0	744,1	35,9	832,8	796,9	796,4	-0,5
38	776,8	739,4	37,4	829,2	791,8	791,7	-0,1
39	773,1	735,1	38,0	825,2	787,2	787,0	-0,2
40	769,6	730,4	39,2	821,5	782,3	782,1	-0,2
41	766,0	725,8	40,2	817,6	777,4	777,4	0,0
42	762,4	721,0	41,4	813,6	772,2	772,4	+0,2
43	758,5	716,0	42,5	809,5	767,0	767,4	+0,4
44	754,8	711,0	43,8	805,1	761,3	761,6	+0,3

Si l'on admet qu'un nombre d'ondes est mesuré à $0,3 \text{ cm}^{-1}$ près, l'erreur possible pour une raie P de la bande (0,0) obtenue à partir de trois nombres d'ondes différents est donc de l'ordre de $0,9 \text{ cm}^{-1}$. La dernière colonne du tableau montre que les écarts entre les valeurs prévues et les valeurs mesurées sont largement contenues dans la marge d'erreur acceptable. Les raies P de la bande (0,0) se trouvent donc identifiées sans ambiguïté. On peut alors constater que cette série n'apparaît pas sur les clichés d'une façon aussi évidente que la série correspondante de la bande (0,1) d'une part à cause de la superposition d'un certain nombre de raies P et Q, et d'autre part parce qu'il existe dans cette région spectrale de la bande (0,0) des raies supplémentaires appartenant à d'autres bandes et masquant la succession régulière des séries.

L'analyse de rotation précédente sera confirmée, si l'on retrouve, par le calcul, les nombres d'ondes expérimentaux des raies P de la bande (0,0). On possède, en effet, tous les éléments nécessaires à ce calcul : le nombre quantique de chaque raie est déterminé, les valeurs de ν_0 et de $B''-B'$ sont celles tirées de l'étude de la branche Q, tandis que la valeur de la constante de rotation B' est la valeur admise dans l'étude de la bande (0,1) puisque les transitions (0,0) et (0,1) proviennent du même niveau de vibration $\nu' = 0$. Cette méthode permet effectivement de retrouver les nombres d'ondes mesurés avec une assez bonne approximation. On peut diminuer encore les écarts entre valeurs théoriques et mesurées en réajustant légèrement l'ensemble des valeurs des constantes de telle sorte que ces écarts restent compris dans les limites d'incertitude pour toutes les raies étudiées des deux bandes.

Valeurs des constantes déduites de l'étude des bandes (0,0) et (0,1).

L'ensemble des valeurs des constantes finalement admises pour les bandes (0,0) et (0,1) est résumé ci-dessous :

Bande (0,0)	{	ν_0	=	35 900,8	cm^{-1}
		$B''-B'$	=	0,0484	cm^{-1}
		$B'+B''$	=	1,0266	cm^{-1}
		B'	=	0,4891	cm^{-1}
		B''	=	0,5375	cm^{-1}

$$\text{Bande (0, 1)} \left\{ \begin{array}{lcl} \nu_0 & = & 34\,842,7 \text{ cm}^{-1} \\ B''-B' & = & 0,0446 \text{ cm}^{-1} \\ B'+B'' & = & 1,0228 \text{ cm}^{-1} \\ B' & = & 0,4891 \text{ cm}^{-1} \\ B'' & = & 0,5337 \text{ cm}^{-1} \end{array} \right.$$

Ces valeurs des constantes ont été utilisées pour le calcul des nombres d'ondes des raies P et Q identifiées des deux bandes, tels qu'ils figurent dans les tableaux VI, VII, VIII et IX, à côté des valeurs expérimentales correspondantes. Les écarts entre les valeurs théoriques et mesurées sont bien contenus dans les marges d'erreur et ces constantes permettent donc bien de retrouver par le calcul, les nombres d'ondes des séries non perturbées. On peut d'autre part, remplacer ces constantes par leur valeur dans l'expression déjà utilisée :

$$(B'+B'')^2 = 4 (B''-B') (\nu_H - \nu_0)$$

et en tirer une valeur théorique du nombre d'ondes ν_H de l'arête R de chacune des deux bandes. Les valeurs ainsi obtenues doivent être comparées aux valeurs expérimentales.

$$\text{Bande (0, 0)} \quad \nu_H \text{ calculé} = 35\,906,2 \text{ cm}^{-1} \quad \nu_H \text{ mesuré} = 35\,905,9 \text{ cm}^{-1} \\ \Delta \nu_H = -0,3 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{Bande (0, 1)} \quad \nu_H \text{ calculé} = 34\,848,6 \text{ cm}^{-1} \quad \nu_H \text{ mesuré} = 34\,848,5 \text{ cm}^{-1} \\ \Delta \nu_H = -0,1 \text{ cm}^{-1}$$

On vérifie donc ainsi que les valeurs admises des constantes remplissent bien les conditions fixées a priori pour leur détermination.

BANDE (0,0)

Tableau VI

Branche Q de la bande (0,0)			
J	ν calc. cm^{-1}	ν mes. cm^{-1}	$\Delta \nu$ cm^{-1}
30	35 855,8	35 855,6	-0,2
31	852,8	852,8	0,0
32	849,7	849,5	-0,2
33	846,5	846,2	-0,3
34	843,2	843,0	-0,2
35	839,8	839,7	-0,1
36	836,3	836,2	-0,1
37	832,7	832,8	+0,1
38	829,1	829,2	+0,1
39	825,3	825,2	-0,1
40	821,4	821,5	+0,1
41	817,5	817,6	+0,1
42	813,4	813,6	+0,2
43	809,2	809,5	+0,3
44	805,0	805,1	+0,1
45	800,6	801,1	+0,5

Tableau VII

Branche P de la bande (0,0)			
J	ν calc. cm^{-1}	ν mes. cm^{-1}	$\Delta \nu$ cm^{-1}
35	35 805,6	35 805,4	-0,2
36	801,1	801,1	0,0
37	796,6	796,4	-0,2
38	791,9	791,7	-0,2
39	787,1	787,0	-0,1
40	782,3	782,1	-0,2
41	777,3	777,4	+0,1
42	772,3	772,4	+0,1
43	767,2	767,4	+0,2
44	761,9	761,6	-0,3

BANDE (0,1)

Tableau VIII

Branche Q de la bande (0,1)			
J	v calc. cm ⁻¹	v mes. cm ⁻¹	Δv cm ⁻¹
30	34 801,2	34 801,1	-0,1
31	798,5	798,3	-0,2
32	795,6	795,5	-0,1
33	792,7	792,3	-0,4
34	789,6	789,3	-0,3
35	786,5	786,4	-0,1
36	783,3	783,1	-0,2
37	780,0	780,0	0,0
38	776,6	776,8	+0,2
39	773,1	773,1	0,0
40	769,6	769,6	0,0
41	765,9	766,0	+0,1
42	762,2	762,4	+0,2
43	758,3	758,5	+0,2
44	754,4	754,8	+0,4
45	750,4	750,8	+0,4

Tableau IX

Branche P de la bande (0,1)			
J	v calc. cm ⁻¹	v mes. cm ⁻¹	Δv cm ⁻¹
35	34 752,3	34 752,2	-0,1
36	748,1	748,1	0,0
37	743,8	744,1	+0,3
38	739,4	739,4	0,0
39	735,0	735,1	+0,1
40	730,4	730,4	0,0
41	725,8	725,8	0,0
42	721,1	721,0	-0,1
43	716,3	716,0	-0,3
44	711,4	711,0	-0,4

IV - CONFIRMATION DE L'ANALYSE DES BANDES (0,0) ET (0,1) PAR L'ETUDE DE LA BANDE (0,3).

Calcul théorique des nombres d'ondes de la bande (0,3).

Bien que la bande (0,3) soit moins intense que les bandes (0,0) et (0,1), il a cependant été possible de l'observer. Comme dans le cas des bandes (0,0) et (0,1), on distingue une arête Q indiquant l'origine de la bande; la mesure expérimentale du nombre d'ondes de cette arête fournit une valeur approchée de ν_0 .

On peut alors calculer théoriquement les nombres d'ondes des branches Q et P, à l'aide de cette valeur de ν_0 et des constantes B' et B'' déduites des constantes obtenues par analyse des bandes (0,0) et (0,1). En effet, les transitions (0,0), (0,1) et (0,3) proviennent du même niveau supérieur de vibration $v' = 0$, de constante de rotation B'_0 . Dans les calculs relatifs à la bande (0,3), on prendra donc comme constante B' , la valeur $B'_0 = 0,4891 \text{ cm}^{-1}$ admise à l'issue de l'étude des bandes (0,0) et (0,1). On peut, d'autre part, obtenir une valeur de la constante de rotation B''_3 de l'état inférieur, à partir des valeurs $B''_0 = 0,5375 \text{ cm}^{-1}$ et $B''_1 = 0,5337 \text{ cm}^{-1}$ auxquelles conduit l'analyse des bandes (0,0) et (0,1). En effet, les différents niveaux de vibration d'un même état électronique possèdent des constantes de rotation B_v vérifiant la relation : $B_v = B_e - \alpha_e (v+1/2)$ où v est le nombre quantique de vibration caractérisant le niveau considéré, tandis que B_e et α_e sont des constantes propres à l'état électronique. Cette égalité dans le cas $v'' = 0, 1$ et 3 , conduit aux équations :

$$\left\{ \begin{array}{l} B''_0 = B''_e - \frac{\alpha''_e}{2} \\ B''_1 = B''_e - \frac{3\alpha''_e}{2} \\ B''_3 = B''_e - \frac{7\alpha''_e}{2} \end{array} \right.$$

On tire de ce système la valeur de B''_3 en fonction des constantes connues B''_0 et B''_1 :

$$B''_3 = B''_0 - 3(B''_0 - B''_1) = 0,5261 \text{ cm}^{-1}.$$

On peut remarquer que ces valeurs des constantes conduisent à une différence $B'' - B' = 0,0370 \text{ cm}^{-1}$. Cette valeur est tout à fait compatible avec celle que l'on obtient par le procédé graphique utilisé pour les bandes (0,0) et (0,1). Comme le montre la figure 5, cette méthode conduit en effet à la valeur approchée :

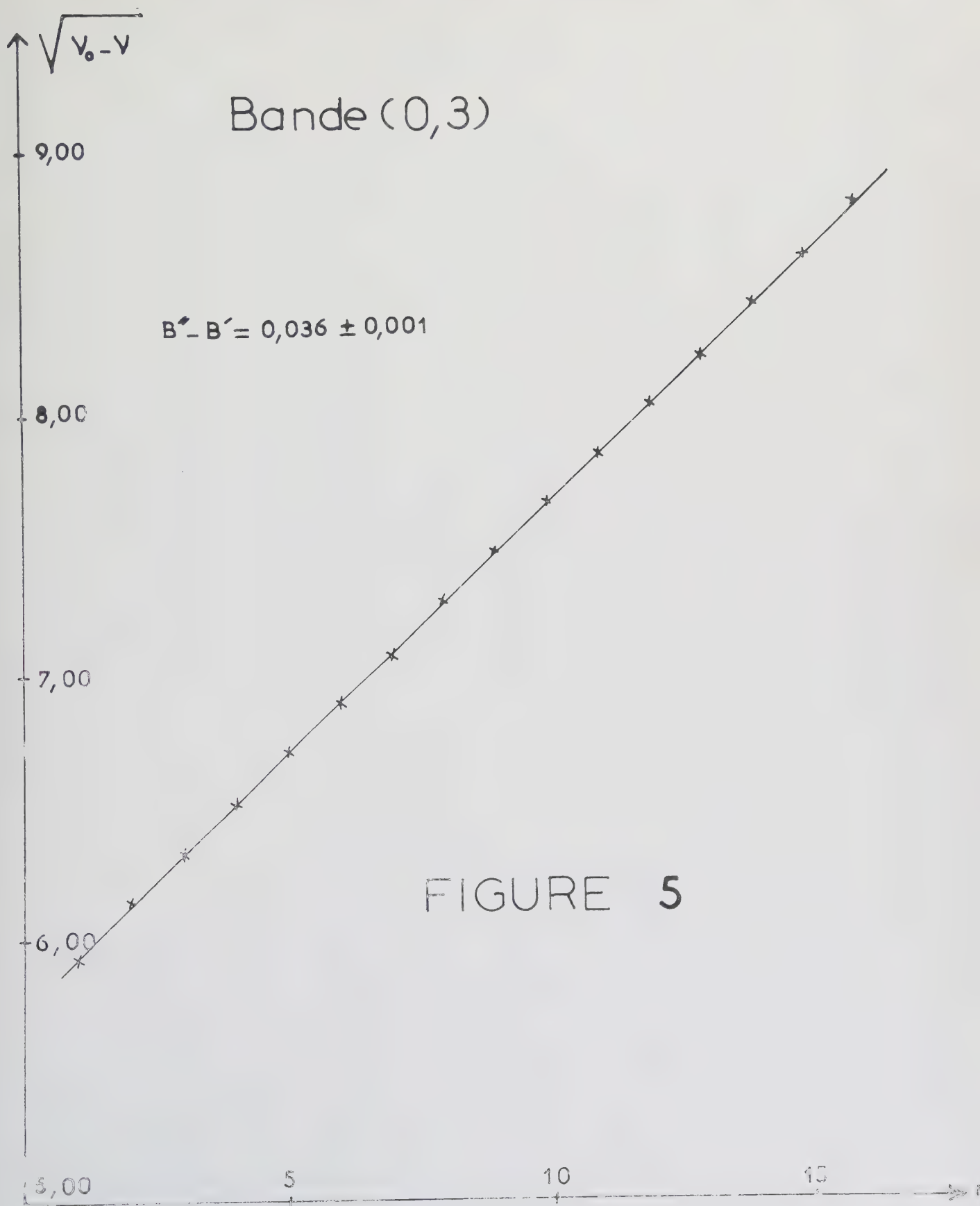
$$B'' - B' = 0,036 \pm 0,001 \text{ cm}^{-1}.$$

Les nombres d'ondes théoriques calculés avec ces constantes doivent permettre d'identifier les raies correspondant aux séries de raies non perturbées des bandes (0,0) et (0,1). A chaque raie Q ainsi identifiée sera donc associé un nombre quantique défini.

Discussion des valeurs théoriques obtenues.

Dans les calculs, on fait intervenir la valeur légèrement réajustée de ν_0 : $\nu_0 = 32,759,6 \text{ cm}^{-1}$ au lieu de la valeur expérimentale de l'arête Q : $32,760,1 \text{ cm}^{-1}$. Les tableaux X et XI mettent alors en évidence la concordance entre les nombres d'ondes calculés et leurs mesures expérimentales pour les raies de nombres quantiques compris entre 30 et 45 dans la branche Q et 35 à 44 dans la branche P. Ces résultats sont tout à fait analogues aux résultats obtenus dans les bandes (0,0) et (0,1) : les régions non perturbées dans ces deux bandes ne sont pas perturbées dans la bande (0,3), et dans ces régions les constantes utilisées permettent de calculer des nombres d'ondes théoriques très proches des valeurs expérimentales.

La numérotation quantique des raies Q sera confirmée ultérieurement par l'étude, au chapitre IV, de perturbations correspondant



BANDE (0,3)

Tableau X

Branche P de la bande (0,3)			
J	ν calc. cm ⁻¹	ν mes. cm ⁻¹	$\Delta \nu$ cm ⁻¹
30	32 725,2	32 725,1	-0,1
31	722,9	722,5	-0,4
32	720,5	720,3	-0,2
33	718,1	717,8	-0,3
34	715,6	715,4	-0,2
35	713,0	712,7	-0,1
36	710,3	710,2	-0,1
37	707,6	707,2	-0,3
38	704,8	704,5	-0,3
39	701,9	701,8	-0,1
40	698,9	698,8	-0,1
41	695,9	695,8	-0,1
42	692,8	692,9	+0,1
43	689,6	689,5	-0,1
44	686,3	686,4	+0,1
45	683,0	682,8	-0,2

Tableau XI

Branche P de la bande (0,3)			
J	ν calc. cm ⁻¹	ν mes. cm ⁻¹	$\Delta \nu$ cm ⁻¹
35	32 678,7	32 679,1	+0,4
36	675,1	675,2	+0,1
37	671,4	671,0	-0,4
38	667,6	666,8	-0,8
39	663,7	663,4	-0,3
40	659,8	659,8	0,0
41	655,8	655,4	-0,4
42	651,7	651,4	-0,3
43	647,5	647,2	-0,3
44	643,3	642,8	-0,5

aux perturbations observées dans les bandes (0,0) et (0,1).

Il est alors possible de confirmer la numérotation quantique des raies P, en se fondant sur le principe utilisé dans la détermination des raies P de la bande (0,0). Rappelons que la méthode employée était basée sur l'égalité :

$$\nu_{Q(0,0)}^{(J)} - \nu_{P(0,0)}^{(J)} = \nu_{Q(0,1)}^{(J)} - \nu_{P(0,1)}^{(J)}$$

résultant du fait que les transitions (0,0) et (0,1) proviennent du même niveau supérieur de vibration. Cette relation peut donc s'étendre au cas de la bande (0,3) et l'on a :

$$\nu_{Q(0,0)}^{(J)} - \nu_{P(0,0)}^{(J)} = \nu_{Q(0,1)}^{(J)} - \nu_{P(0,1)}^{(J)} = \nu_{Q(0,3)}^{(J)} - \nu_{P(0,3)}^{(J)}$$

Le tableau XII indique, en face de chaque nombre quantique, les nombres d'ondes des raies Q et P des trois bandes étudiées, ainsi que les différences $\nu_Q^{(J)} - \nu_P^{(J)}$ correspondantes. On obtient ainsi, dans les trois bandes, des valeurs qui coïncident dans la limite de l'erreur admise.

Cette étude de la bande (0,3), portant sur les raies de même nombre quantique que les raies identifiées des bandes (0,0) et (0,1), confirme donc entièrement les résultats déduits des analyses partielles de ces deux bandes. On peut, en effet, obtenir les constantes de la bande (0,3) à partir des constantes des bandes (0,0) et (0,1), et ces constantes permettent à la fois de calculer théoriquement les nombres d'ondes des raies considérées et de déterminer leur nombre quantique de rotation.

Tableau XII

J	Bande (0, 0)			Bande (0, 1)			Bande (0, 3)		
	$\nu_Q(0, 0)$ cm ⁻¹	$\nu_P(0, 0)$ cm ⁻¹	$\nu_Q^{-\nu_P}$ cm ⁻¹	$\nu_Q(0, 1)$ cm ⁻¹	$\nu_P(0, 1)$ cm ⁻¹	$\nu_Q^{-\nu_P}$ cm ⁻¹	$\nu_Q(0, 3)$ cm ⁻¹	$\nu_P(0, 3)$ cm ⁻¹	$\nu_Q^{-\nu_P}$ cm ⁻¹
35	35 839, 7	35 805, 4	34, 3	34 786, 4	34 752, 2	34, 2	32 712, 7	32 679, 1	33, 6
36	836, 2	801, 1	35, 1	783, 1	748, 1	35, 0	710, 2	675, 2	35, 0
37	832, 8	796, 4	36, 4	780, 0	744, 1	35, 9	707, 2	671, 0	36, 2
38	829, 2	791, 7	37, 5	776, 8	739, 4	37, 4	704, 5	666, 8	37, 7
39	825, 2	787, 0	38, 2	773, 1	735, 1	38, 0	701, 8	663, 4	38, 4
40	821, 5	782, 1	39, 4	769, 6	730, 4	39, 2	698, 8	659, 8	39, 0
41	817, 6	777, 4	40, 2	766, 0	725, 8	40, 2	695, 8	655, 4	40, 4
42	813, 6	772, 4	41, 2	762, 4	721, 0	41, 4	692, 9	651, 4	41, 5
43	809, 5	767, 4	42, 1	758, 5	716, 0	42, 5	689, 5	647, 2	42, 3
44	805, 1	761, 6	43, 5	754, 8	711, 0	43, 8	686, 4	642, 8	43, 6

CHAPITRE III

DISCUSSION DES RESULTATS CONCERNANT L'ANALYSE PRECEDENTE.

I - CONSTANTES DEDUITES DE L'ANALYSE DES BANDES (0,0), (0,1) ET (0,3).

Rappelons que les constantes de rotation ont été déterminées dans les bandes (0,0) et (0,1), en réalisant le meilleur accord possible entre les nombres d'ondes calculés et leurs valeurs expérimentales pour les arêtes R, pour les raies Q de nombres quantiques compris entre 30 et 45, et pour les raies P dont les valeurs de J varient entre 35 et 44. On a ainsi obtenu les valeurs rappelées dans le tableau XIII.

Tableau XIII

v		0	1
B (cm ⁻¹)	Etat ¹ Π	0,4891	
	Etat ¹ Σ	0,5375	0,5337

La connaissance des constantes de rotation B₀ et B₁ de l'état ¹Σ permet d'obtenir les constantes B_e et α_e relatives à

cet état.

On utilise pour les calculer la relation :

$$B_v = B_e - \alpha_e (v + 1/2)$$

déjà employée pour calculer la constante de rotation B''_3 du niveau inférieur de la transition (0,3).

La constante B_e est reliée à la distance internucléaire à l'équilibre, r_e , par la relation :

$$B_e = \frac{h}{8 \pi^2 \mu r_e^2 c}$$

dans laquelle h est la constante de Planck, c la vitesse de la lumière et μ la masse réduite de la molécule considérée. Pour AsN, la masse réduite molaire est égale à 11,8015 g.

La valeur des constantes fondamentales adoptées pour les calculs sont celles recommandées en 1964 par la NAS-NRC ^{/7/}. Ce sont les suivantes :

$$\begin{aligned} c &= 2,997\,925 \cdot 10^{10} \text{ cm/s} \\ h &= 6,6256 \cdot 10^{-27} \text{ erg.s} \\ N &= 6,02252 \cdot 10^{23} \end{aligned}$$

Les constantes relatives à l'état $^1\Sigma$ sont rassemblées dans le tableau XIV.

Tableau XIV

Etat	B_e (cm^{-1})	α_e (cm^{-1})	r_e ($\text{\AA}$)
$^1\Sigma$	0,5394	0,0038	1,627

II - DISCUSSION DES RESULTATS.

Discussion de la méthode de détermination des constantes.

Il faut souligner que les constantes ont été déterminées en considérant un nombre limité de raies de rotation dans les bandes étudiées et en supposant qu'elles n'étaient pas perturbées. L'étude de la bande (0,1) a montré que l'analyse de rotation des bandes (0,0), (0,1) et (0,3) conduisait alors à un ensemble de résultats parfaitement cohérents. L'hypothèse faite reposait sur la succession apparemment régulière des raies sur les clichés. Cependant, les séries observées se situant entre des régions de fortes perturbations il est donc possible qu'une partie des raies considérées subissent, en réalité, de légers déplacements. Dans ce cas, les calculs théoriques ne mettraient pas en évidence ces faibles perturbations, car les constantes adoptées

seraient alors légèrement différentes des constantes réelles des niveaux considérés. Il est évident que, dans ce cas, seule une étude complète de la structure de rotation pourrait permettre de calculer les valeurs vraies, dont les constantes admises ne seraient qu'une valeur approchée.

Approximations faites dans la méthode utilisée.

a) Termes en D. Les calculs des nombres d'ondes théoriques ont été effectués à l'aide d'expressions du second degré en J. Ces formules ne sont qu'approchées et l'on peut essayer d'évaluer l'approximation faite en négligeant les termes de degré supérieur. Si l'on considère les termes du 3e et du 4e degré, il faut faire intervenir pour chaque niveau une constante D supplémentaire. Les constantes D_v des niveaux de vibration d'un même état électronique sont très proches de la constante D_e dont la valeur est liée aux autres constantes B_e et ω_e de cet état par la relation :

$$D_e = \frac{4 B_e^3}{\omega_e^2}$$

On peut déduire des valeurs ω'_o , $\omega'_o x'_o$, ω''_o et $\omega''_o x''_o$ proposées par SPINKS et relatives aux états $^1\Pi$ et $^1\Sigma$ considérés,

les valeurs :

$$\omega'_e = 871,3 \text{ cm}^{-1}$$

$$\omega''_e = 1068,0 \text{ cm}^{-1}.$$

D'autre part, on ne peut déduire de l'analyse de rotation des bandes étudiées que la valeur de la constante B_0 de l'état supérieur $^1\Pi$. On prendra donc cette valeur comme valeur approchée de B_e pour évaluer l'ordre de grandeur de D_e . On obtient ainsi :

$$D' \sim 6,2 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$$

$$D'' \sim 5,5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$$

En tenant compte des termes du troisième et du quatrième degré en J , les nombres d'ondes d'une branche Q sont alors représentés par l'expression :

$$\nu_Q = \nu_0 - (B'' - B')J(J+1) - (D' - D'')J^2(J+1)^2$$

L'ordre de grandeur de D est très inférieur à l'ordre de grandeur de B ; les termes en D du premier et du deuxième degré sont donc négligeables devant les termes en B de même degré et l'on peut écrire :

$$\nu_Q = \nu_0 - (B'' - B')J(J+1) - 2(D' - D'')J^3 - (D' - D'')J^4$$

On a de la même façon :

$$\nu_P = \nu_0 - (B' + B'')J(J+1) - 2(D' + D'')J^3 - (D' - D'')J^4$$

Dans l'expression de la branche Q , les corrections du troisième et du quatrième degré s'ajoutent tandis que, dans la branche P elles se retranchent. Il suffit donc d'évaluer l'approximation faite en négligeant les termes en D dans la branche Q . La différence $D' - D''$ est de l'ordre de $0,7 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$. Pour $J = 30$, la contribution du terme en D est inférieure à $0,1 \text{ cm}^{-1}$ et pour $J = 45$, elle est équivalente à $0,3 \text{ cm}^{-1}$. Dans la région étudiée, cette contribution est donc au maximum de l'ordre de grandeur des erreurs de mesure admises, et n'a donc pas pu être mise en évidence dans le cadre de cette étude.

b) Dédoublément Λ . La transition électronique envisagée est une transition entre un état $^1\Pi$ et un état $^1\Sigma$. Les états Σ correspondant à la valeur $\Lambda = 0$ ne sont pas dégénérés, tandis que les états Π pour lesquels $\Lambda = 1$ sont, en première approximation, doublement dégénérés. Il est cependant possible d'observer, dans un certain nombre d'états Π , un dédoublement des niveaux de rotation. Mais, dans une transition $^1\Pi - ^1\Sigma$, un dédoublement même important, de l'état Π n'entraîne pas un dédoublement des raies de rotation. En effet, si chaque niveau de l'état Π donne naissance à un niveau + et à un niveau -, par contre, les niveaux de rotation de l'état Σ ne sont pas dédoublés et aux valeurs successives de J correspondent des niveaux alternativement + et -. D'après les règles de sélection, un niveau + ne peut se combiner qu'avec un niveau -; un niveau de rotation de l'état Σ ne peut donc se combiner qu'avec une seule composante des niveaux de l'état Π . Les figures 6a et 6b indiquent les transitions correspondant aux branches P et Q dans les deux formes possibles de dédoublement Λ .

On constate que, dans le cas de la figure 6a, les raies Q proviennent toujours de la composante supérieure du doublet Λ tandis que les raies P proviennent de la composante inférieure. Dans chacun des cas, c'est toujours la même composante du doublet Λ qui intervient dans la formation de la branche Q, tandis que l'autre composante donne naissance à la branche P. A chaque composante du doublet Λ correspond une constante effective de rotation B_{eff} . Les valeurs de ces constantes sont assez proches de la constante vraie du niveau de vibration B_v . L'analyse de rotation doit donc théoriquement conduire à admettre des constantes du niveau supérieur, légèrement différentes dans le cas d'une branche P et dans celui d'une branche Q. On considère alors B_v comme la moyenne des deux valeurs trouvées.

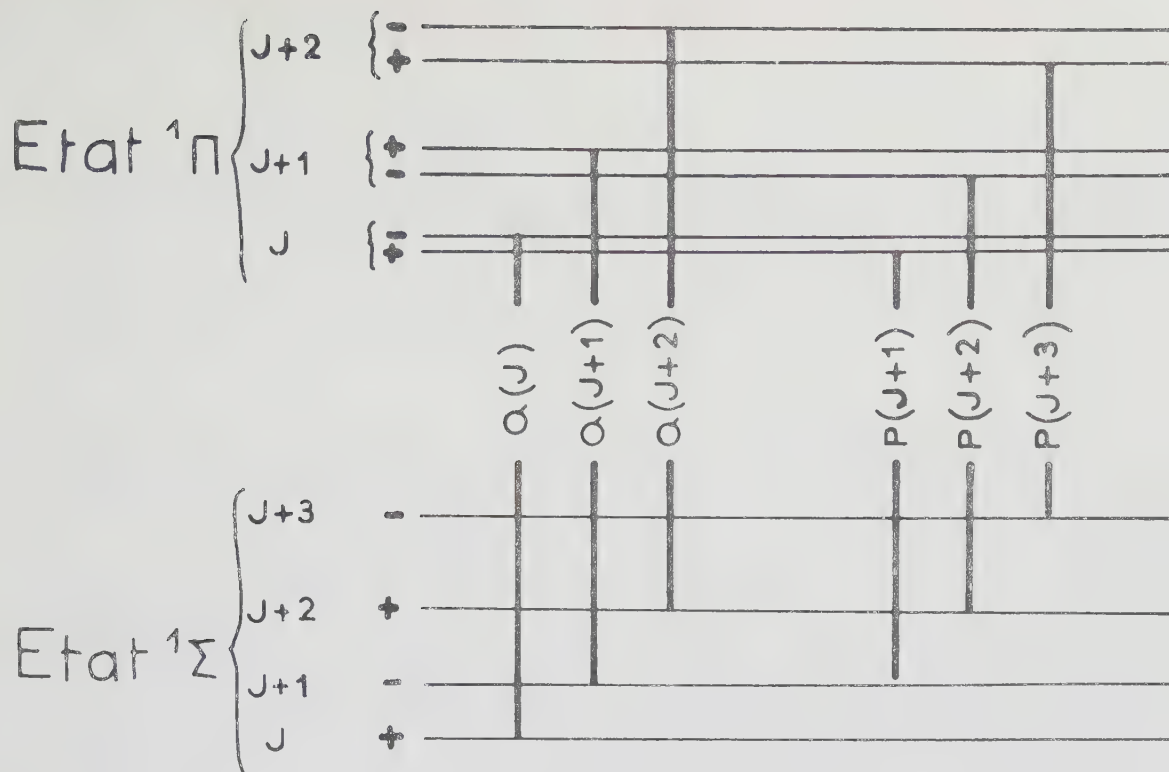


FIGURE 6a

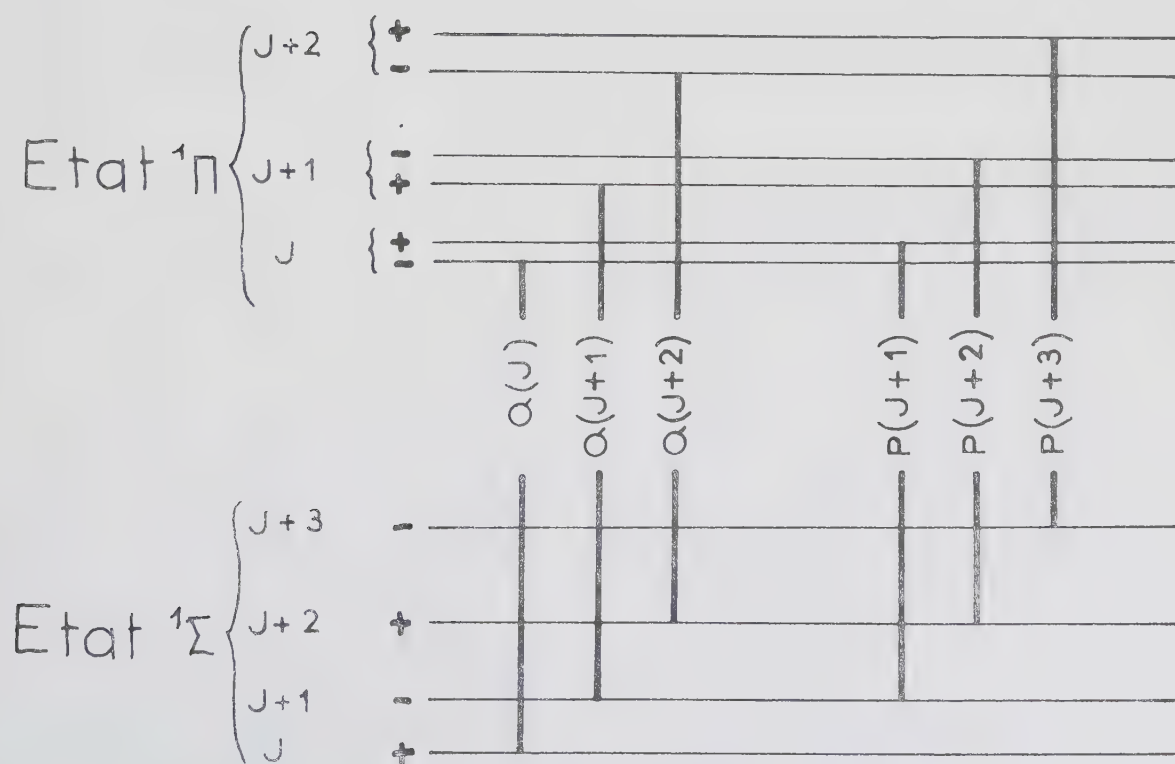


FIGURE 6b

Dans l'étude que l'on vient de faire, une même valeur de la constante B' a permis de retrouver par le calcul, dans les limites d'incertitude, les nombres d'ondes expérimentaux des raies Q et P considérées. Il n'est donc pas possible de tenir compte d'un éventuel dédoublement Λ de l'état Π dans les limites de cette étude.

Discussion de la valeur de la distance internucléaire obtenue.

On peut comparer les valeurs de r_e dans les états fondamentaux des molécules N_2 , PN, AsN. En effet, dans cette succession, les molécules ont des masses de plus en plus grandes et un nombre de couches électroniques peuplées de plus en plus élevé. Il semble donc normal de supposer que les distances internucléaires à l'équilibre sont croissantes dans cette série. Cette hypothèse paraît d'autant plus plausible qu'elle se trouve vérifiée pour les molécules NO, PO, AsO, SbO. Le tableau XV indique les valeurs de r_e pour les différentes molécules dans l'état fondamental.

Tableau XV

Molécule	r_e (Å)	Molécule	r_e (Å)
NO	1,1508	N_2	1,094
PO	1,447	PN	1,487
AsO	1,665	AsN	1,627
SbO	1,848		

On constate que les valeurs de r_e sont du même ordre de grandeur pour NO et pour N_2 . Il en est de même pour PO et pour PN. La valeur de la distance internucléaire admise pour AsN est comparable à celle de AsO et son ordre de grandeur est donc très vraisemblable.

CHAPITRE IV

ETUDE PARTIELLE DES PERTURBATIONS DU NIVEAU

$v = 0$ DE L'ETAT $^1\Pi$.

I - IDENTIFICATION DE CERTAINES RAIES PERTURBEES DANS LES BRANCHES Q DES BANDES $(0,0)$, $(0,1)$ ET $(0,3)$.

L'analyse de rotation partielle des bandes $(0,0)$, $(0,1)$ et $(0,3)$ a porté sur un nombre limité de raies non perturbées, de nombres quantiques compris entre 30 et 45 pour les raies Q, entre 35 et 44 pour les raies P. Cependant, au cours de cette analyse, certaines hypothèses n'ont pu être éliminées que par référence à une étude, exposée ci-dessous, de certaines particularités présentées par les perturbations des branches Q.

Identification de certaines raies perturbées de la branche Q de la bande $(0,1)$.

L'étude des raies non perturbées des branches Q des bandes $(0,0)$ et $(0,1)$ conduit à deux hypothèses possibles de numérotation quantique de ces raies. A chacune de ces hypothèses est associé un ensemble de constantes nécessaires au calcul théorique des nombres d'ondes des

raies considérées. Il est alors possible d'effectuer ces calculs pour n'importe quel nombre quantique : exception faite du cas des nombres quantiques associés aux raies non perturbées, les valeurs théoriques ainsi obtenues ne concordent pas avec les valeurs expérimentales des nombres d'ondes des raies Q, et ne permettent donc pas de les identifier. Cependant, dans la bande (0,1), les nombres d'ondes des raies non perturbées sont compris entre $34\,801,1$ et $34\,750,8\text{ cm}^{-1}$ pour la branche Q, entre $34\,756,7$ et $34\,700,5\text{ cm}^{-1}$ pour la branche P. La série P se trouve donc dans un domaine de longueurs d'onde situé dans le prolongement du domaine recouvert par les raies Q.

On peut donc considérer que les raies de la même région spectrale que les raies de la branche P mais ne lui appartenant pas, peuvent être attribuées à la branche Q. Les écarts entre les nombres d'ondes théoriques et les valeurs mesurées expérimentalement sont alors, dans les deux hypothèses, assez irréguliers et bien supérieurs aux erreurs de mesure comme le montre le tableau XVI. Les trois raies correspondant aux nombres quantiques 48, 49 et 50 dans l'hypothèse I, ou 49, 50, 51 dans l'hypothèse II n'ont pas pu être identifiées car la structure de la bande est extrêmement perturbée dans cette région. Par contre, l'examen des valeurs correspondant aux dix nombres quantiques suivants montre que, dans les deux hypothèses, la valeur des écarts entre nombres d'ondes calculés et mesurés varie d'une façon assez régulière d'une raie à l'autre, à l'exception d'un saut brutal, caractéristique, se situant entre les nombres quantiques 54 et 55 dans l'hypothèse I ou 55 et 56 dans l'hypothèse II.

On trouve de très fortes perturbations aussi bien dans la branche Q que dans la branche P, dans la région spectrale qui correspondrait aux raies Q de nombres quantiques supérieurs à 60. Dans cette région l'identification des raies est donc impossible sans l'étude

Tableau XVI

Hypothèse I $\left\{ \begin{array}{l} \nu_0 = 34\,842,7 \text{ cm}^{-1} \\ B''-B' = 0,0446 \text{ cm}^{-1} \end{array} \right.$				Hypothèse II $\left\{ \begin{array}{l} \nu_0 = 34\,843,5 \text{ cm}^{-1} \\ B''-B' = 0,0429 \text{ cm}^{-1} \end{array} \right.$			
J	$\nu_{\text{calc.}} \text{ cm}^{-1}$	$\nu_{\text{mes.}} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta \nu \text{ cm}^{-1}$	$\nu_{\text{calc.}} \text{ cm}^{-1}$	$\nu_{\text{mes.}} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta \nu \text{ cm}^{-1}$	
45	34 750,4	34 750,8	+ 0,4	34 754,7	34 754,8	+ 0,1	
46	746,3	746,3	0,0	750,8	750,8	+ 0,0	
47	742,1	741,7	- 0,4	746,7	746,3	- 0,4	
48	737,8	-		742,6	741,7	- 0,9	
49	733,4	-		738,4	-		
50	729,0	-		734,1	-		
51	724,4	724,6	+ 0,2	729,7	-		
52	719,8	719,3	- 0,5	725,3	724,6	- 0,7	
53	715,1	714,2	- 0,9	720,7	719,3	- 1,4	
54	710,2	708,9	- 1,3	716,1	714,2	- 1,9	
55	705,3	705,3	0,0	711,4	708,9	- 2,5	
56	700,3	700,0	- 0,3	706,6	705,3	- 1,3	
57	695,3	694,5	- 0,8	701,7	700,0	- 1,7	
58	690,1	689,3	- 0,8	696,7	694,5	- 2,2	
59	684,8	683,9	- 0,9	691,6	689,3	- 2,3	
60	679,5	678,1	- 1,4	686,5	683,9	- 2,6	
61				681,3	678,1	- 3,2	

complète des perturbations. Puis, la structure de rotation de la bande (0,1) disparaît sous l'arête de la bande (1,2).

Il n'a pas été possible d'identifier les raies Q de nombres quantiques inférieurs à 30 à cause de perturbations extrêmement fortes, affectant les deux branches, dans la partie de la structure de rotation suffisamment éloignée de l'arête pour être résolue.

Identification des raies correspondantes de la bande (0,0).

Les séries de raies Q non perturbées des bandes (0,0) et (0,1) correspondent toutes les deux à la même échelle quantique. Les constantes déterminées dans chaque hypothèse de numérotation de la bande (0,0) permettent, comme dans le cas de la bande (0,1), de calculer les nombres d'ondes théoriques des raies. Ici encore, il n'est pas possible de trouver, pour les nombres quantiques compris entre 45 et 60, des nombres d'ondes expérimentaux correspondant aux valeurs théoriques des raies. Les branches Q des bandes (0,0) et (0,1) sont donc toutes deux perturbées pour le même ensemble de nombres quantiques. En particulier, la région spectrale où devraient se trouver les raies de même valeur de J que les trois raies non identifiées de la bande (0,1) présente un aspect aussi confus dans la bande (0,0). Les transitions (0,0) et (0,1) proviennent du même niveau supérieur de vibration, $v'=0$, de l'état $^1\Pi$, tandis que leurs niveaux inférieurs sont respectivement les niveaux de vibration $v''=0$ et $v''=1$ de l'état $^1\Sigma$. On peut donc admettre que les perturbations se situent dans l'état supérieur $^1\Pi$ et que l'état fondamental $^1\Sigma$ n'est pas perturbé.

Les raies Q des bandes (0,0) et (0,1), de même nombre quantique, correspondent à des transitions de même niveau supérieur de rotation. Dans l'hypothèse envisagée, de telles raies doivent donc, si elles

sont perturbées, être déplacées de la même façon par rapport à leur position théorique.

On peut alors rechercher s'il existe, dans la bande (0,0), des raies pour lesquelles les écarts entre les valeurs expérimentales des nombres d'ondes et les valeurs calculées théoriques, sont, aux erreurs de mesure près, égaux aux écarts correspondants de la bande (0,1). Il y a deux hypothèses possibles de numérotation pour chacune des bandes (0,0) et (0,1). Il existe donc, a priori, quatre façons de définir les raies correspondantes des deux bandes et le nombre quantique qui leur est attribué.

Les tableaux XVII, XVIII, XIX, XX, sont relatifs à chacune des quatre hypothèses possibles. La numérotation quantique est indiquée dans la première colonne de ces tableaux. Dans les colonnes 2 et 3, sont reportés, tels qu'ils figurent dans le tableau XVI, les nombres d'ondes expérimentaux des raies Q de la bande (0,1), ainsi que les écarts correspondants entre leurs valeurs théoriques et mesurées. Dans les tableaux XVII et XIX, figurent les valeurs calculées à partir des constantes déterminées dans la première hypothèse de numérotation de la bande (0,1) :

$$\nu_0 = 34\,842,7 \text{ cm}^{-1} \quad B'' - B' = 0,0446 \text{ cm}^{-1}$$

tandis que, dans les tableaux XVIII et XX, on a utilisé les constantes déterminées dans la seconde hypothèse :

$$\nu_0 = 34\,843,5 \text{ cm}^{-1} \quad B'' - B' = 0,0429 \text{ cm}^{-1}.$$

Dans les colonnes 4 figurent les valeurs théoriques qu'auraient les raies Q de la bande (0,0) si elles n'étaient pas perturbées. Ces valeurs sont calculées à partir des constantes déterminées dans les différentes hypothèses de numérotation de cette bande. Les tableaux XVII et XVIII

utilisent les constantes déterminées dans la première hypothèse :

$$\nu_0 = 35\,900,8 \text{ cm}^{-1} \quad B'' - B' = 0,0484 \text{ cm}^{-1}$$

et les tableaux XIX et XX, les constantes déterminées dans la deuxième hypothèse :

$$\nu_0 = 35\,901,7 \text{ cm}^{-1} \quad B'' - B' = 0,0466 \text{ cm}^{-1}.$$

Chaque élément des colonnes 5 est la somme des éléments de la même ligne des colonnes 3 et 4, et représente la valeur théorique des raies Q de la bande (0,0) si elles subissent le même déplacement que les raies Q de la bande (0,1).

Les colonnes 6 indiquent les valeurs expérimentales des nombres d'ondes se rapprochant le plus des valeurs théoriques précédentes et correspondant à des raies d'intensités suffisantes pour pouvoir appartenir à une branche Q. On peut remarquer que, dans les quatre hypothèses possibles, on est toujours conduit à attribuer à la branche Q la même série de raies et que, d'autre part, l'intensité visuelle de ces raies confirme cette attribution.

Dans les colonnes 7 figurent les différences entre les valeurs des colonnes 5 et 6, permettant d'apprécier dans quelle mesure l'hypothèse faite permet de retrouver effectivement les raies Q de la bande (0,0) à partir des raies correspondantes de la bande (0,1).

Dans les tableaux XVII et XX, les valeurs expérimentales sont en très bon accord avec les valeurs prévues et, à chaque raie identifiée de la bande (0,1), on peut faire correspondre une raie de la bande (0,0). Il faut souligner tout particulièrement que l'on peut déterminer les deux raies de nombres quantiques 54 et 55 : c'est en effet, entre ces deux valeurs que se situe la brusque variation de l'écart entre la valeur expérimentale d'une raie et sa valeur calculée dans le cas où elle ne

Tableau XVII

Hypothèse

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Bande } (0,0) : \nu_0 = 35\,900,8 \text{ cm}^{-1} \quad B''-B' = 0,0484 \text{ cm}^{-1} \\ \text{Bande } (0,1) : \nu_0 = 34\,842,7 \text{ cm}^{-1} \quad B''-B' = 0,0446 \text{ cm}^{-1} \end{array} \right.$$

1	2	3	4	5	6	7
J	$\nu \text{ exp } (0,1)$	$\Delta \nu (0,1)$	$\nu (0,0) \text{ calc.}$ sans perturbation	$\nu (0,0) \text{ calc.}$ avec perturbation	$\nu (0,0)$ exp.	$\Delta \nu (0,0)$
	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}
45	34 750,8	+ 0,4	35 800,6	35 801,0	35 801,1	+ 0,1
46	746,3	0,0	796,2	796,2	796,4	+ 0,2
47	741,7	- 0,4	791,6	791,2	791,5	+ 0,3
48	-		787,0			
49	-		782,2			
50	-		777,4			
51	724,6	+ 0,2	772,4	772,6	772,4	- 0,2
52	719,3	- 0,5	767,4	766,9	766,9	0,0
53	714,2	- 0,9	762,3	761,4	761,2	- 0,2
54	708,9	- 1,3	757,1	755,8	755,6	- 0,3
55	705,3	0,0	751,7	751,7	751,6	- 0,1
56	700,0	- 0,3	746,3	746,0	745,6	- 0,4
57	694,5	- 0,8	740,8	740,0	739,9	- 0,1
58	689,3	- 0,8	735,2	734,4	734,1	- 0,3
59	683,9	- 0,9	729,5	728,6	728,4	- 0,2
60	678,1	- 1,4	723,7	722,3	722,6	+ 0,3

Tableau XVIII

Hypothèse $\left\{ \begin{array}{l} \text{Bande (0, 0) : } \nu_0 = 35\,900,8 \text{ cm}^{-1} \quad B''-B' = 0,0484 \text{ cm} \\ \text{Bande (0, 1) : } \nu_0 = 34\,843,5 \text{ cm}^{-1} \quad B''-B' = 0,0429 \text{ cm} \end{array} \right.$

1	2	3	4	5	6	7
J	$\nu \text{ exp (0, 1)}$	$\Delta \nu (0, 1)$	$\nu (0, 0) \text{ calc. sans perturbat.}$	$\nu (0, 0) \text{ calc. avec perturbat.}$	$\nu (0, 0) \text{ exp.}$	$\Delta \nu (0, 0)$
	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}
45	34 754,8	+ 0,1	35 800,6	35 800,7	35 801,1	+ 0,4
46	750,8	0,0	796,2	796,2	796,4	+ 0,2
47	746,3	- 0,4	791,6	791,2	791,5	+ 0,3
48	741,7	- 0,9	787,0	786,1		
49	-		788,2			
50	-		777,4			
51	-		772,4		772,4	
52	724,6	- 0,7	767,4	766,7	766,9	+ 0,2
53	719,3	- 1,4	762,3	760,9	761,2	+ 0,3
54	714,2	- 1,9	757,1	755,2	755,6	+ 0,4
55	708,9	- 2,5	751,7	749,2	-	-
56	705,3	- 1,3	746,3	745,0	745,6	+ 0,6
57	700,0	- 1,7	740,8	739,1	739,9	+ 0,8
58	694,5	- 2,2	735,2	733,0	734,1	+ 1,1
59	689,3	- 2,3	729,5	727,2	728,4	+ 1,2
60	683,9	- 2,6	723,7	721,1	722,6	+ 1,5

Tableau XIX.

Hypothèse $\left\{ \begin{array}{l} \text{Bande } (0,0) : \nu_0 = 35\,901,7 \text{ cm}^{-1} \quad B''-B' = 0,0466 \text{ cm}^{-1} \\ \text{Bande } (0,1) : \nu_0 = 34\,842,7 \text{ cm}^{-1} \quad B''-B' = 0,0446 \text{ cm}^{-1} \end{array} \right.$

1 J	2 $\nu \text{ exp}(0,1)$ cm^{-1}	3 $\Delta \nu(0,1)$ cm^{-1}	4 $\nu(0,0)\text{calc.}$ sans perturbat. cm^{-1}	5 $\nu(0,0)\text{calc.}$ avec perturbat. cm^{-1}	6 $\nu(0,0)\text{exp.}$ cm^{-1}	7 $\Delta \nu(0,0)$ cm^{-1}
46	34 746,3	0,0	35 801,0	35 801,0	35 801,1	+ 0,1
47	741,7	- 0,4	796,6	796,2	796,4	+ 0,2
48	-		792,1			
49	-		787,5			
50	-		782,9			
51	724,6	+ 0,2	778,1	778,3		
52	719,3	- 0,5	773,3	772,8	772,4	- 0,4
53	714,2	- 0,9	768,3	767,4	766,9	- 0,5
54	708,9	- 1,3	763,3	762,0	761,2	- 0,8
55	705,3	0,0	758,2	758,2	-	
56	700,0	- 0,3	753,0	752,7	751,6	- 1,1
57	694,5	- 0,8	747,6	746,8	745,6	- 1,2
58	689,3	- 0,8	742,2	741,4	739,9	- 1,5
59	683,9	- 0,9	736,7	735,8	734,1	- 1,7
60	678,1	- 1,4	731,1	729,7	728,4	- 1,3

Tableau XX

Hypothèse $\left\{ \begin{array}{l} \text{Bande } (0, 0) \quad \nu_0 = 35\,901,7 \text{ cm}^{-1} \quad B'' - B' = 0,0466 \text{ cm}^{-1} \\ \text{Bande } (0, 1) \quad \nu_0 = 34\,843,5 \text{ cm}^{-1} \quad B'' - B' = 0,0429 \text{ cm}^{-1} \end{array} \right.$

1	2	3	4	5	6	7
J	$\nu \text{ exp } (0, 1)$	$\Delta \nu (0, 1)$	$\nu (0, 0) \text{ calc.}$ sans perturbat.	$\nu (0, 0) \text{ calc.}$ avec perturbat.	$\nu (0, 0) \text{ exp.}$	$\Delta \nu (0, 0)$
	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}
46	34 750,8	0,0	35 801,0	35 801,0	35 801,1	+ 0,1
47	746,3	-0,4	796,6	796,2	796,4	+ 0,2
48	741,7	-0,9	792,1	791,2	791,5	+ 0,3
49	-		787,5		-	
50	-		782,9		-	
51	-		778,1		-	
52	724,6	-0,7	773,3	772,6	772,4	- 0,2
53	719,3	-1,4	768,3	766,9	766,9	0,0
54	714,2	-1,9	763,3	761,4	761,2	- 0,2
55	708,9	-2,5	758,2	755,7	755,6	- 0,1
56	705,3	-1,3	753,0	751,7	751,6	- 0,1
57	700,0	-1,7	747,6	745,9	745,6	- 0,3
58	694,5	-2,2	742,2	740,0	739,9	- 0,1
59	689,3	-2,3	736,7	734,4	734,1	- 0,3
60	683,9	-2,6	731,1	728,5	728,4	- 0,1
61	678,1	-3,2	725,5	722,3	722,6	- 0,3

serait pas perturbée. On peut remarquer que la correspondance entre raies des deux bandes est la même dans les deux hypothèses qui ne diffèrent que par la numérotation absolue des raies.

Par contre, dans les tableaux XVIII et XIX, les valeurs expérimentales des raies s'écartent notablement des valeurs prévues, et de plus, il n'a pas été possible de retrouver les raies de nombre quantique 55. Les hypothèses envisagées dans ces deux tableaux sont donc à rejeter et la numérotation relative des raies Q des deux bandes se trouve donc établie avec certitude. C'est ce résultat qui a été utilisé dans l'analyse partielle des bandes (0,0) et (0,1) effectuée précédemment.

Recherche des raies perturbées dans la bande (0,3).

Les valeurs des constantes déduites de l'analyse partielle des bandes (0,0) et (0,1) ont permis de retrouver, par le calcul, les nombres d'ondes expérimentaux des raies de la bande (0,3) associées au même nombre quantique que les raies non perturbées des deux bandes étudiées. La recherche des raies Q de la bande (0,3), de nombres quantiques compris entre 45 et 60, peut s'effectuer par la méthode déjà employée pour identifier les raies correspondantes de la bande (0,0). On utilise alors les écarts existant entre les valeurs théoriques et expérimentales des nombres d'ondes dans les bandes (0,0) et (0,1). Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau XXI.

Les nombres quantiques figurent dans la colonne I de ce tableau, tandis que, dans la colonne 2, sont indiqués les nombres d'ondes théoriques qui correspondraient aux raies Q de la bande (0,3) si elles n'étaient pas déplacées. La colonne 3 est constituée par les valeurs expérimentales associées aux valeurs figurant dans la colonne 2. La colonne 4 indique les écarts entre les valeurs calculées et mesurées, tandis que, dans les

Tableau XXI

1	2	3	4	5	6
J	$\nu_{\text{calc.}}$ cm^{-1}	$\nu_{\text{mes.}}$ cm^{-1}	$\Delta \nu (0,3)$ cm^{-1}	$\Delta \nu (0,1)$ cm^{-1}	$\Delta \nu (0,0)$ cm^{-1}
45	32 683,0	32 682,8	- 0,2	+ 0,4	+ 0,5
46	679,6	679,1	- 0,5	0,0	+ 0,2
47	676,1	675,2	- 0,9	- 0,4	- 0,1
48	672,6	-			
49	669,0	-			
50	665,3	-			
51	661,5	661,8	+ 0,3	+ 0,2	0,0
52	657,6	657,3	- 0,3	- 0,5	- 0,5
53	653,7	653,2	- 0,5	- 0,9	- 1,1
54	649,7	648,3	- 1,4	- 1,3	- 1,5
55	645,7	646,0	+ 0,3	0,0	- 0,1
56	641,6	641,3	- 0,3	- 0,3	- 0,7
57	637,3	636,6	- 0,7	- 0,8	- 0,9
58	633,0	632,3	- 0,7	- 0,8	- 1,1
59	628,6	627,9	- 0,7	- 0,9	- 1,1

colonnes 5 et 6, sont rappelés les écarts analogues dans les bandes (0,0) et (0,1) tels qu'ils sont déduits du tableau XVII

Il faut remarquer que l'on retrouve bien, dans la bande (0,3), la brusque variation des écarts située entre les nombres quantiques 54 et 55 et déjà notée dans les bandes (0,0) et (0,1). Cette constatation conduit à une double conclusion. En effet, comme il l'a déjà été indiqué dans l'étude de la bande (0,3), elle confirme la numérotation quantique des raies Q de cette bande et apporte une preuve supplémentaire à la localisation, dans le niveau $v = 0$ de l'état $^1\Pi$, des perturbations observées dans les bandes (0,0), (0,1) et (0,3).

II - PERTURBATIONS OBSERVEES DANS LE NIVEAU $v = 0$ DE L'ETAT

$^1\Pi$.

La figure 7 représente, dans les trois bandes étudiées et pour les différentes valeurs de J, la variation des écarts entre les nombres d'ondes expérimentaux et calculés des raies Q. Il faut noter cependant que ces écarts ne représentent pas les perturbations d'une façon quantitative. En effet, les valeurs théoriques des nombres d'ondes ont été calculés sans tenir compte des termes correctifs en D. Or, dans la branche Q, ces termes sont de l'ordre de $0,5 \text{ cm}^{-1}$ pour $J = 50$ et de $1,1 \text{ cm}^{-1}$ pour $J = 60$; ils ne sont donc plus négligeables et sont, pour certaines raies de la région considérée, proches des écarts constatés entre les valeurs calculées et mesurées des nombres d'ondes. On a donc indiqué en pointillé, sur la figure 7, la modification qu'entraîne sur les valeurs calculées, la correction due aux termes en D. Lorsqu'on tient compte de la correction, certaines raies apparaissent moins perturbées que ne semblent l'indiquer les calculs faits. Les perturbations ne sont donc pas représentées quantitativement par les écarts entre

les valeurs théoriques et expérimentales des nombres d'ondes mais qualitativement par les brusques variations de ces écarts.

On peut regretter l'impossibilité d'identifier, dans cette étude, des raies P en dehors de la région spectrale utilisée dans cette analyse partielle de rotation. En effet, la détermination précise des nombres quantiques pour lesquels apparaissent les perturbations dans la branche P pourrait fournir quelques renseignements sur la nature de l'état perturbateur comme on va le montrer.

Les règles de sélection auxquelles doivent obéir deux états pour qu'ils puissent se perturber sont les suivantes :

- 1/ Les deux états doivent avoir le même moment angulaire J.
- 2/ Ils doivent avoir la même multiplicité.
- 3/ Les valeurs de Λ relatives aux deux états ne peuvent différer que de 0 ou de ± 1 .
- 4/ Les deux états doivent être tous les deux positifs ou tous les deux négatifs.

La première et la quatrième règle sont strictes. Au contraire, la seconde est de moins en moins impérative pour des molécules de plus en plus lourdes.

On a admis que l'état perturbé était l'état supérieur $^1\Pi$ de la transition. D'après la troisième règle de sélection, les valeurs possibles de Λ pour l'état perturbateur sont donc $\Lambda = 0, 1$ ou 2 , correspondant respectivement à des états Σ , Π ou Δ . Cependant, si l'on considère à la fois la première et la quatrième règle de sélection, on en déduit qu'un état Σ ne peut perturber qu'une seule composante du doublet Λ d'un état Π . En effet, pour une valeur de J donnée, une seule des

Nombres d'ondes calculés en négligeant les termes en D :

Nombres d'ondes calculés en tenant compte des termes en D :

Nombres d'ondes expérimentaux :

x x x x x x

$\Delta \nu$

Branche Q
BANDE (0,0)

Branche Q
BANDE (0,1)

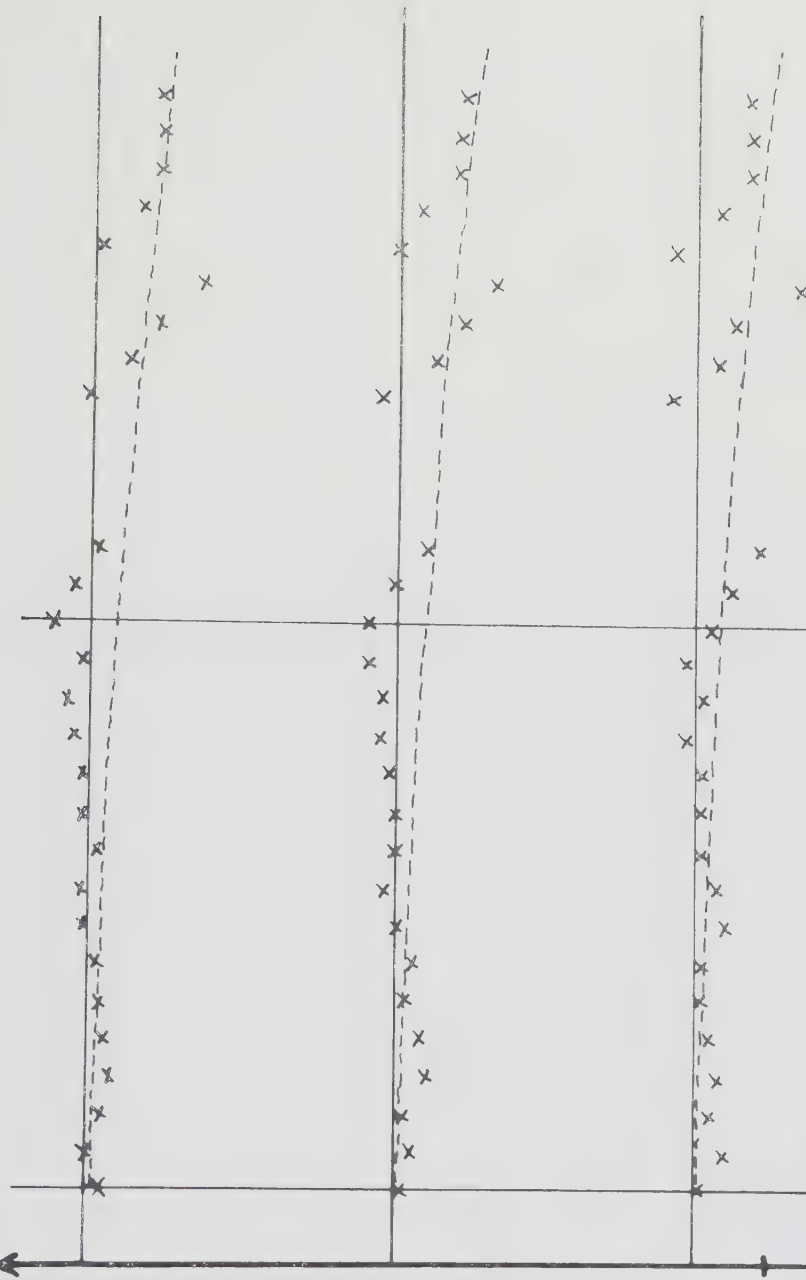
Branche Q
BANDE (0,3)

1 cm^{-1}

FIGURE 7

Région utilisée pour la
détermination des constantes

J
60
50
40
30



composantes de l'état $\square$ a la même symétrie, positive ou négative, que le niveau correspondant de l'état Σ . Dans ce cas, les raies perturbées appartiendraient, soit à la branche Q, soit aux branches P et R. Or, dans les bandes étudiées, les perturbations apparaissent à la fois dans les branches P et Q. Un seul état Σ ne peut donc être responsable de ces perturbations et si l'on veut considérer l'hypothèse d'un état perturbateur Σ , il faut faire intervenir à la fois un état Σ^+ et un état Σ^- . Dans ce cas, les perturbations peuvent apparaître dans la branche Q d'une part, et dans les branches P et R d'autre part, pour des nombres quantiques entièrement indépendants, au contraire de ce qui se produirait dans le cas d'un état perturbateur $\square$ ou Δ .

CHAPITRE V

ANALYSE DE ROTATION DE LA BANDE $\lambda = 3432 \text{ \AA}$.

I - DESCRIPTION DE LA STRUCTURE DE ROTATION.

Identification des branches P et R.

Le spectre 2 de la planche reproduit la bande $\lambda = 3432 \text{ \AA}$ étudiée à haute résolution et montre que les raies de rotation sont pratiquement résolues jusqu'à l'arête. On remarque que la bande est constituée de deux séries de raies superposées au voisinage de l'arête, mais s'écartant ensuite progressivement. Il faut noter que les deux séries conservent partout des courses parallèles et l'on peut donc supposer que l'on est en présence de deux branches P et R.

En effet, les nombres d'ondes des raies appartenant à de telles branches peuvent être représentés, en fonction d'un entier m , par des points figurant sur une même parabole de Fortrat, si on néglige les termes correctifs d'ordre supérieur à deux. La figure 8 représente une telle parabole dans laquelle la branche R correspond aux valeurs positives du nombre m et la branche P aux valeurs négatives.

On constate qu'à chacune des branches de la parabole correspond une série de raies, les deux séries étant en général distinctes.

Si l'on considère alors les parallèles à l'axe des nombres m , qui passent par les points A et B (représentant les raies m et $m+1$), on remarque qu'elles coupent la deuxième branche de la parabole en des points A' et B' , symétriques de A et de B par rapport à l'axe de cette parabole. En raison de cette symétrie, les ordonnées des points A' et B' diffèrent aussi d'une unité.

Deux cas peuvent alors se présenter. Dans le cas le plus fréquent, les ordonnées des points A' et B' ne sont pas des nombres entiers : il existe alors sur la parabole, entre les points A' et B' , un point M et un seul, dont l'ordonnée est entière. Entre deux raies appartenant à la même série que les raies représentées par les points A et B , il y aura donc toujours une raie et une seule appartenant à l'autre série, et réciproquement (abstraction faite du cas de la "raie manquante"). Dans la pratique, d'ailleurs, au voisinage de l'arête, les écarts entre deux raies consécutives appartenant aux deux séries différentes deviennent très faibles, comme les écarts entre deux raies successives d'une même série, et les deux séries de raies peuvent, dans cette région, apparaître superposées, puisqu'on ne peut avoir une résolution illimitée.

Le cas particulier où les points A' et B' ont des ordonnées entières se produit lorsque l'ordonnée de l'axe de la parabole est un entier ou un demi-entier. Les points A' et B' correspondent alors à des raies de la seconde série qui, dans ce cas, se superpose rigoureusement à la première série.

Au contraire, dans le cas où il existe une branche Q , les nombres d'ondes des raies Q sont représentés en fonction d'un nombre entier m par des points figurant sur une parabole différente de celle qui représente les branches P et R . La position des composantes Q est donc tout à fait indépendante de celles des composantes P et R et

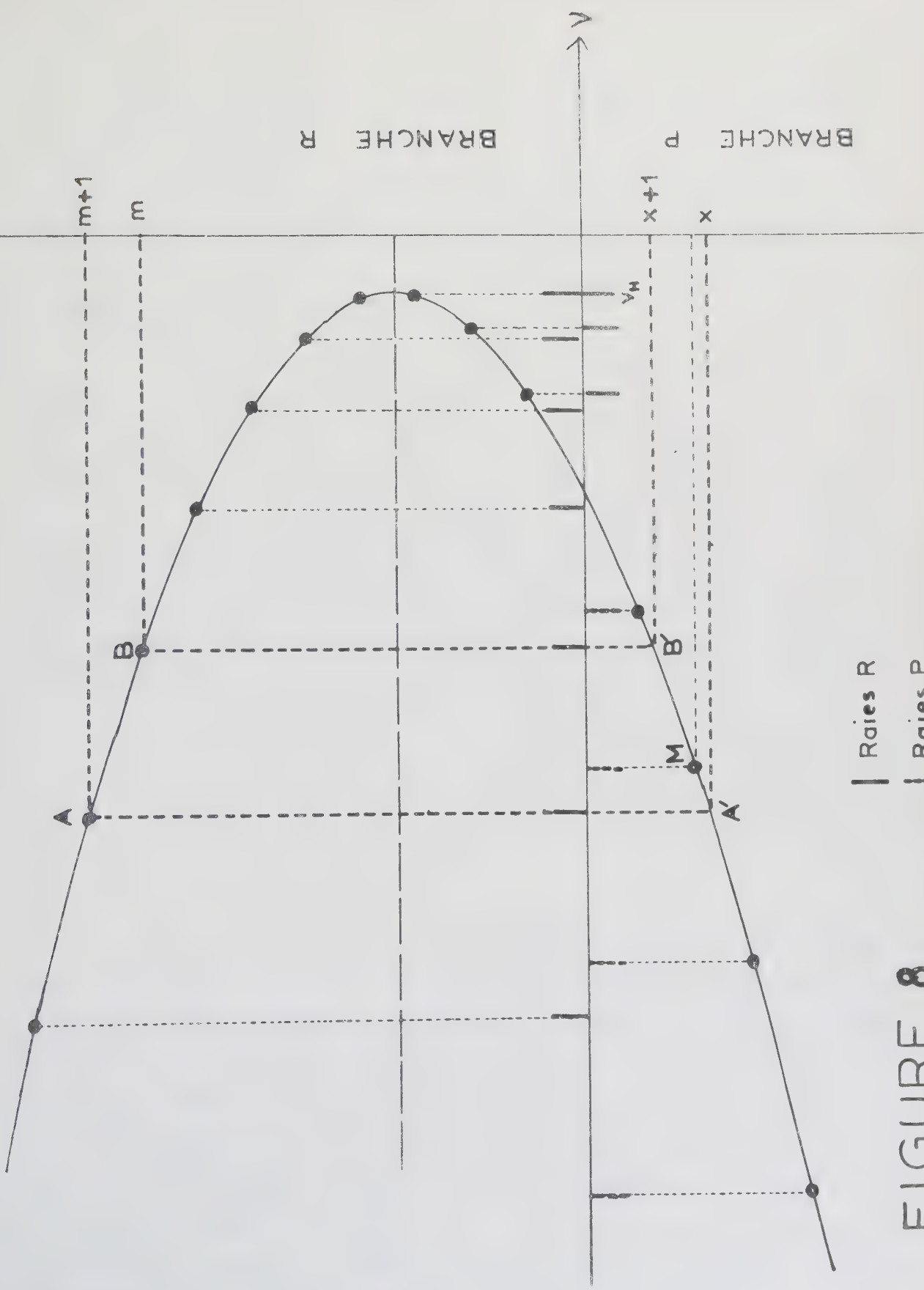


FIGURE 8

on ne peut observer que des cas isolés de superposition des raies Q avec des raies P ou R.

On peut donc, d'après l'aspect général de la bande étudiée, supposer qu'elle est formée d'une branche P et d'une branche R.

Intensité des raies de rotation.

L'hypothèse d'une branche P et d'une branche R semble confirmée, si l'on considère les intensités visuelles des raies de rotation. En effet, les intensités relatives de deux composantes voisines, appartenant à chacune des deux séries, varient suivant les différentes régions. L'une des séries est très intense dans la région où les deux composantes superposées commencent à se dédoubler, puis son intensité décroît régulièrement jusqu'à sa disparition complète. Au contraire, l'autre série, très faible d'abord, voit son intensité passer par un maximum et se prolonge beaucoup plus loin que la série précédente.

Cette dernière série pourrait donc s'identifier avec une branche P dont on distinguerait les composantes à partir d'un nombre quantique assez petit pour que l'intensité des premières raies soit faible, l'autre série serait la branche R.

Dans la région voisine de l'arête où les deux séries apparaissent superposées, chaque raie est en réalité formée d'une raie intense de la partie de la branche R qui forme le retour de l'arête, et d'une raie faible constituant une des premières raies, soit de la branche P, soit de la branche R. On peut ainsi expliquer qu'on ne décèle aucune raie "manquante" dans la structure puisqu'elle se situerait à l'emplacement d'une des raies R formant le retour de l'arête, et que la très faible intensité des raies R(0) et P(1) situées de part et d'autre, et superposées elles-aussi à des raies R, ne permet pas de mettre en évidence une variation de l'intensité totale des raies en cet endroit.

II - DETERMINATION GRAPHIQUE DE LA VALEUR $B''-B'$.

La valeur de $B''-B'$ peut se déterminer, dans le cas des branches P et R, par le procédé graphique proposé par RUAMPS et analogue au procédé qui a été utilisé dans le cas des branches Q. Cette méthode consiste, dans le cas envisagé, à porter en fonction d'entiers successifs, les valeurs de l'expression $\sqrt{|v_H - v|}$ correspondant aux raies consécutives d'une même branche, expression dans laquelle v_H désigne le nombre d'ondes de l'arête et v celui de la raie considérée.

En effet, les branches P et R appartenant à une même bande peuvent être représentées par une formule unique :

$$v = v_0 + (B' + B'')m - (B'' - B')m^2$$

où $m = -J$ pour la branche P et $m = J+1$ pour la branche R. On peut remplacer, dans cette égalité, v_0 et $B' + B''$ par leurs expressions en fonction de v_H : nombre d'ondes de l'arête, et de m_H : valeur du nombre m pour laquelle s'annule la dérivée $\frac{dv}{dm}$. Compte tenu des relations :

$$v_0 = v_H - \frac{(B' + B'')^2}{4(B'' - B')}$$

et

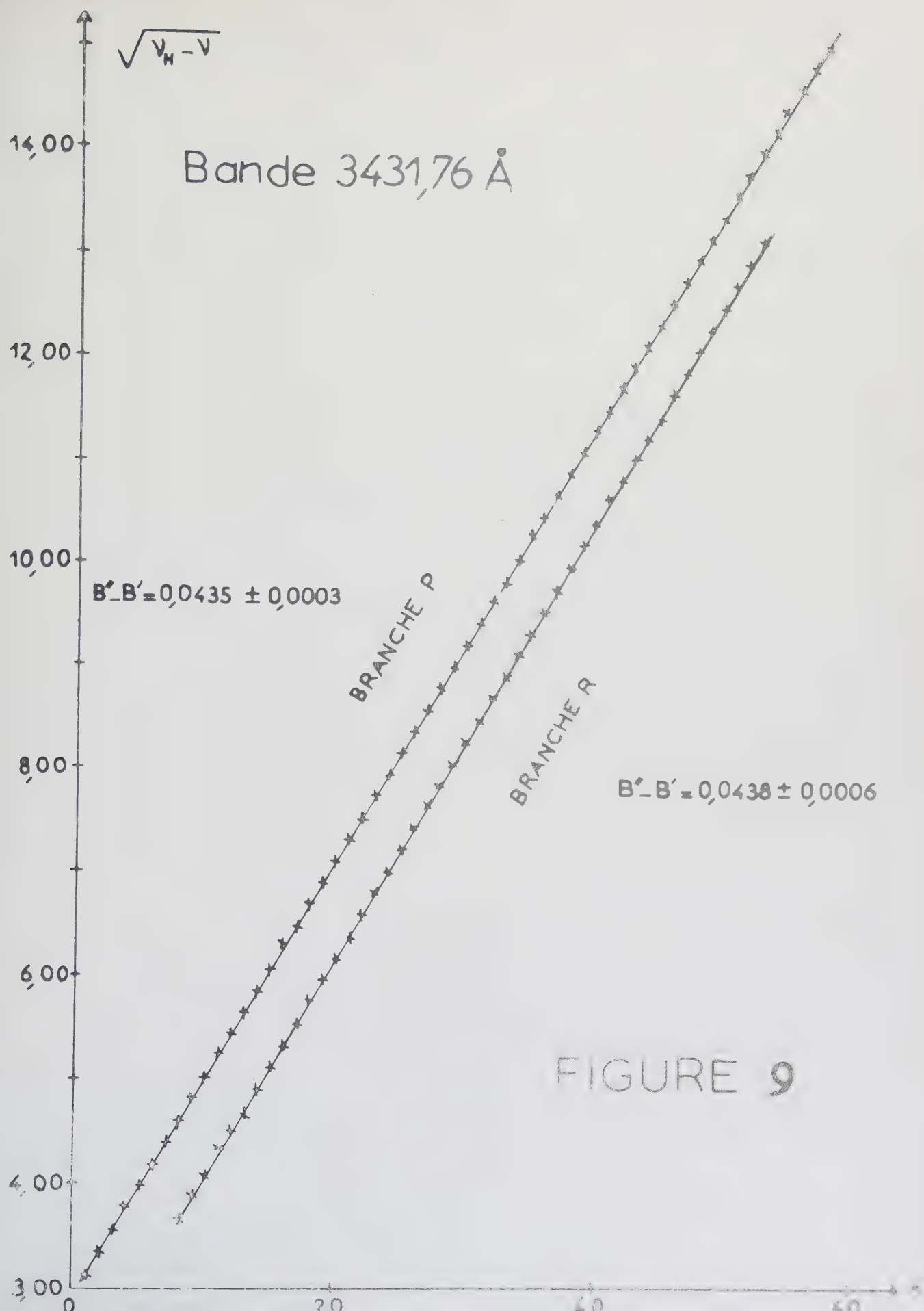
$$m_H = \frac{B' + B''}{2(B'' - B')}$$

le nombre d'ondes d'une raie peut alors s'exprimer sous la forme :

$$v = v_H - (B'' - B')m_H^2 + 2(B'' - B')mm_H - (B'' - B')m^2.$$

On peut en déduire l'égalité :

$$\sqrt{|v_H - v|} = \sqrt{|B'' - B'|} |m - m_H|$$



Même si les valeurs de m et de m_H sont encore indéterminées, et bien que m_H ne soit pas nécessairement un nombre entier, la quantité $m - m_H$ augmente d'une unité lorsqu'on passe d'une raie à la suivante : on obtient donc bien une droite de pente $\sqrt{|B'' - B'|}$ lorsqu'on porte sur un graphique les valeurs successives de $\sqrt{|v_H - v|}$ en fonction d'un entier.

Ce procédé a été appliqué aux branches P et R supposées de la bande étudiée. On vérifie que les points correspondants à chacune des deux séries de raies se répartissent très bien sur des droites, comme le montre la figure 9, et on obtient ainsi pour $B'' - B'$ les deux valeurs :

$$B'' - B' = 0,0435 \pm 0,0003 \text{ pour la branche P}$$

$$B'' - B' = 0,0438 \pm 0,0006 \text{ pour la branche R.}$$

La précision est meilleure dans le cas de la branche P, car d'une part les raies distinctes de cette branche sont plus nombreuses que celles de la branche R, et d'autre part, elles sont plus éloignées de l'arête, ce qui implique une erreur relative plus faible sur la valeur des différences $v_H - v$.

On peut remarquer que, dans le cas d'une branche Q, ce sont les valeurs de $\sqrt{|v_0 - v|}$ qui se répartissent sur une droite, à partir d'une certaine valeur, suffisamment grande, du nombre m . Si l'une des séries de raies considérées appartenait donc, en fait, à une telle branche, les valeurs $\sqrt{|v_H - v|}$ s'écarteraient très notablement d'une droite pour les raies voisines de l'arête. Comme tel n'est pas le cas, l'hypothèse d'une branche P et d'une branche R se trouve donc confirmée.

III - DETERMINATION DU NOMBRE QUANTIQUE DES RAIES DE ROTATION.

Première détermination approchée.

Le nombre d'ondes ν d'une raie de rotation est lié à son nombre quantique J par la relation :

$$\begin{aligned} \nu_P &= \nu_0 - (B' + B'')J - (B'' - B')J^2 \text{ dans le cas d'une branche P} \\ \text{ou} \quad \nu_R &= \nu_0 + 2B' + (3B' - B'')J - (B'' - B')J^2 \text{ dans le cas d'une} \\ &\hspace{15em} \text{branche R,} \end{aligned}$$

toujours en négligeant, dans ces expressions, les termes en J d'ordre supérieur à deux.

Pour déterminer le nombre quantique de chacune des raies de rotation, il faut calculer, à l'aide de ces formules, les nombres d'ondes théoriques correspondant aux différentes valeurs de J et les comparer aux valeurs obtenues expérimentalement.

Bien que, à ce stade, les valeurs exactes des constantes figurant dans les expressions considérées soient encore inconnues, il est cependant possible de leur attribuer des valeurs approximatives. En effet, la valeur de $B'' - B'$ a été déterminée graphiquement d'une part. D'autre part, on connaît l'ordre de grandeur des constantes B' et B'' , qui est le même que celui des constantes de rotation des états $^1\Pi$ et $^1\Sigma$ déterminées au chapitre III, et par conséquent l'ordre de grandeur de la valeur $B' + B''$. Enfin, on peut évaluer la valeur de ν_0 à partir des valeurs approchées de $B'' - B'$ et $B' + B''$, ainsi que de la valeur ν_H du nombre d'ondes de l'arête connu expérimentalement.

Ces valeurs approchées des constantes permettent de déterminer, à quelques unités près, le nombre quantique correspondant à une raie donnée en lui attribuant la valeur de J qui donne, par le calcul,

le nombre d'ondes se rapprochant le plus de la valeur expérimentale.

Détermination précise à l'aide des relations de combinaison.

Les nombres d'ondes des raies de rotation d'une bande dépendent en même temps de chacune des constantes des états électroniques concernés; il est cependant possible de calculer, à partir de ces nombres d'ondes, des grandeurs qui ne dépendent que d'un seul des états considérés. On peut, en effet, vérifier que la différence $R(J) - P(J)$ des nombres d'ondes des raies P et R associées au même nombre quantique J, représente la différence des termes spectraux $F'(J+1)$ et $F'(J-1)$ de l'état supérieur de la transition. On peut alors écrire, en employant la notation utilisée par HERZBERG ^{/8/} :

$$R(J) - P(J) = F'(J+1) - F'(J-1) = \Delta_2 F'(J).$$

De la même façon, la différence des nombres d'ondes $R(J-1) - P(J+1)$ représente la différence des termes spectraux $F''(J+1)$ et $F''(J-1)$ de l'état inférieur de la transition :

$$R(J-1) - P(J+1) = F''(J+1) - F''(J-1) = \Delta_2 F''(J).$$

Rappelons que la valeur du terme spectral de rotation $F(J)$ est donnée par :

$$F(J) = BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2 + \dots$$

On obtient alors la valeur :

$$\Delta_2 F(J) = F(J+1) - F(J-1) = (4B-6D)(J+1/2) - 8D(J+1/2)^3$$

L'ordre de grandeur de D étant beaucoup plus petit que celui de B, on peut écrire :

$$\Delta_2 F(J) = 4B(J+1/2) - 8D(J+1/2)^3$$

et

$$\frac{\Delta_2 F(J)}{4(J+1/2)} = B - 2(J+1/2)^2 D$$

Dans le second membre de cette dernière expression, le terme en D est très petit devant la constante B de telle sorte que, tant qu'il peut être complètement négligé, on doit obtenir une constante lorsqu'on calcule la valeur de l'expression $\frac{\Delta_2 F(J)}{4(J+1/2)}$ pour chacune des valeurs de J.

Dans le cas où il n'en est plus ainsi, en particulier pour les valeurs de J très élevées, l'expression $B - 2(J+1/2)^2 D$ constitue une fonction faiblement décroissante du nombre J.

Ces résultats ont été utilisés pour attribuer avec certitude, à chaque raie des bandes étudiées, le nombre quantique correspondant qui n'a, jusqu'ici, été fixé qu'à quelques unités près. La méthode employée consiste à calculer les grandeurs :

$$\frac{\Delta_2 F'(J)}{4(J+1/2)} \quad \text{et} \quad \frac{\Delta_2 F''(J)}{4(J+1/2)} \quad \text{pour chaque valeur de J dans}$$

le cas des différentes numérotations possibles des branches P et R. Le tableau XXII indique les nombres d'ondes des raies avec lesquels les calculs ont été effectués en vue de déterminer les nombres m et n en fonction desquels la numérotation quantique a été exprimée. En première approximation, les nombres m et n se situent autour de la valeur 14. Les dernières raies P et R considérées ont donc des nombres quantiques voisins de 45. Les raies de nombre quantique supérieur n'ont pas été utilisées, car l'influence des termes en D devient alors certainement importante. Les tableaux XXIII, XXIV, XXV, rassemblent les valeurs de $\frac{\Delta_2 F(J)}{4(J+1/2)}$ dans chacune des hypothèses possibles.

L'hypothèse à retenir sera celle pour laquelle les expressions

$$\frac{\Delta_2 F'(J)}{4(J+1/2)} \quad \text{et} \quad \frac{\Delta_2 F''(J)}{4(J+1/2)} \quad \text{resteront constantes pour les différentes}$$

Tableau XXII

J	Branche P	J	Branche R
m	29 101,72 cm ⁻¹	n	29 130,82 cm ⁻¹
m+1	99,44	n+1	130,47
m+2	97,02	n+2	130,12
m+3	94,52	n+3	129,62
m+4	91,99	n+4	129,01
m+5	89,34	n+5	128,36
m+6	86,58	n+6	127,59
m+7	83,77	n+7	126,75
m+8	80,84	n+8	125,82
m+9	77,82	n+9	124,83
m+10	74,73	n+10	123,71
m+11	71,54	n+11	122,52
m+12	68,25	n+12	121,25
m+13	64,94	n+13	119,92
m+14	61,48	n+14	118,43
m+15	57,98	n+15	116,89
m+16	54,32	n+16	115,27
m+17	50,65	n+17	113,53
m+18	46,81	n+18	111,72
m+19	42,95	n+19	109,81
m+20	38,94	n+20	107,86
m+21	34,94	n+21	105,75
m+22	30,76	n+22	103,58
m+23	26,55	n+23	101,32
m+24	22,23	n+24	98,92
m+25	17,78	n+25	96,57
m+26	13,31	n+26	93,99
m+27	29 008,68	n+27	91,40
m+28	004,10	n+28	88,69
m+29	28 999,32	n+29	85,93
m+30	94,46	n+30	83,03

Tableau XXIII

J	Hypothèse I		Hypothèse II		Hypothèse III	
	m = n - 1 = 13		m = n - 1 = 14		m = n - 1 = 15	
	$\frac{\Delta_2 F'(J)}{4(J+1/2)}$	$\frac{\Delta_2 F''(J)}{4(J+1/2)}$	$\frac{\Delta_2 F'(J)}{4(J+1/2)}$	$\frac{\Delta_2 F''(J)}{4(J+1/2)}$	$\frac{\Delta_2 F'(J)}{4(J+1/2)}$	$\frac{\Delta_2 F''(J)}{4(J+1/2)}$
14	0,5410					
15	0,5395	0,5855	0,5061			
16	0,5393	0,5830	0,5068	0,5500	0,4755	
17	0,5375	0,5826	0,5085	0,5497	0,4779	0,5186
18	0,5360	0,5816	0,5085	0,5510	0,4811	0,5200
19	0,5356	0,5800	0,5085	0,5517	0,4824	0,5228
20	0,5343	0,5795	0,5095	0,5517	0,4838	0,5249
21	0,5338	0,5787	0,5095	0,5525	0,4858	0,5260
22	0,5333	0,5780	0,5101	0,5530	0,4869	0,5280
23	0,5329	0,5774	0,5106	0,5534	0,4884	0,5295
24	0,5323	0,5773	0,5112	0,5538	0,4898	0,5308
25	0,5321	0,5762	0,5115	0,5547	0,4912	0,5322
26	0,5312	0,5758	0,5119	0,5544	0,4922	0,5338
27	0,5312	0,5752	0,5119	0,5549	0,4934	0,5343
28	0,5302	0,5754	0,5126	0,5550	0,4939	0,5354
29	0,5302	0,5744	0,5122	0,5559	0,4953	0,5362
30	0,5296	0,5744	0,5128	0,5555	0,4955	0,5377
31	0,5295	0,5740	0,5128	0,5561	0,4966	0,5379
32	0,5290	0,5738	0,5132	0,5563	0,4971	0,5391
33	0,5288	0,5730	0,5132	0,5566	0,4979	0,5397
34	0,5284	0,5728	0,5135	0,5563	0,4983	0,5405
35	0,5280	0,5726	0,5135	0,5566	0,4991	0,5407
36	0,5276	0,5721	0,5136	0,5569	0,4995	0,5414
37	0,5272	0,5720	0,5135	0,5568	0,4999	0,5421
38	0,5268	0,5715	0,5135	0,5571	0,5002	0,5423
39	0,5269	0,5711	0,5135	0,5570	0,5006	0,5430
40	0,5266	0,5708	0,5139	0,5570	0,5009	0,5433
41	0,5259	0,5703	0,5139	0,5570	0,5016	0,5436
42	0,5257	0,5702	0,5135	0,5569	0,5018	0,5439
43	0,5256		0,5136	0,5571	0,5017	0,5441
44			0,5139		0,5021	0,5446
45					0,5026	

Tableau XXIV

J	Hypothèse IV m = n = 13		Hypothèse V m = n = 14		Hypothèse VI m = n = 15	
	$\frac{\Delta_2^{F^I(J)}}{4(J+1/2)}$	$\frac{\Delta_2^{F^{II}(J)}}{4(J+1/2)}$	$\frac{\Delta_2^{F^I(J)}}{4(J+1/2)}$	$\frac{\Delta_2^{F^{II}(J)}}{4(J+1/2)}$	$\frac{\Delta_2^{F^I(J)}}{4(J+1/2)}$	$\frac{\Delta_2^{F^{II}(J)}}{4(J+1/2)}$
13	0,5389					
14	0,5350	0,5828	0,5017			
15	0,5339	0,5798	0,5004	0,5451	0,4694	
16	0,5318	0,5777	0,5015	0,5446	0,4702	0,5121
17	0,5289	0,5754	0,5014	0,5447	0,4729	0,5136
18	0,5273	0,5734	0,5002	0,5443	0,4743	0,5153
19	0,5258	0,5717	0,5002	0,5439	0,4746	0,5164
20	0,5241	0,5701	0,5001	0,5437	0,4759	0,5174
21	0,5230	0,5690	0,4997	0,5436	0,4769	0,5185
22	0,5223	0,5677	0,4997	0,5436	0,4776	0,5194
23	0,5211	0,5669	0,5001	0,5435	0,4785	0,5205
24	0,5202	0,5659	0,4997	0,5437	0,4797	0,5213
25	0,5196	0,5645	0,4998	0,5437	0,4802	0,5225
26	0,5187	0,5639	0,5000	0,5432	0,4809	0,5232
27	0,5177	0,5631	0,4998	0,5433	0,4818	0,5235
28	0,5168	0,5624	0,4996	0,5433	0,4823	0,5243
29	0,5165	0,5614	0,4992	0,5433	0,4826	0,5249
30	0,5154	0,5611	0,4995	0,5429	0,4829	0,5255
31	0,5152	0,5602	0,4990	0,5433	0,4837	0,5257
32	0,5143	0,5598	0,4993	0,5429	0,4837	0,5266
33	0,5143	0,5587	0,4989	0,5431	0,4844	0,5267
34	0,5131	0,5587	0,4994	0,5425	0,4845	0,5274
35	0,5128	0,5577	0,4986	0,5429	0,4854	0,5273
36	0,5121	0,5572	0,4987	0,5424	0,4850	0,5281
37	0,5113	0,5569	0,4984	0,5423	0,4855	0,5280
38	0,5116	0,5559	0,4979	0,5424	0,4855	0,5282
39	0,5106	0,5563	0,4986	0,5418	0,4854	0,5287
40	0,5100	0,5549	0,4980	0,5425	0,4864	0,5285
41	0,5096	0,5547	0,4977	0,5415	0,4860	0,5294
42	0,5095	0,5543	0,4975	0,5416	0,4860	0,5288
43	0,5090		0,4977	0,5415	0,4861	0,5292
44			0,4975		0,4866	0,5294
45					0,4866	

Tableau XXV

	Hypothèse VII		Hypothèse VIII		Hypothèse IX	
	m = n+1 = 14		m = n+1 = 15		m = n+1 = 16	
J	$\frac{\Delta_2 F'(T)}{4(J+1/2)}$	$\frac{\Delta_2 F'(J)}{4(J+1/2)}$	$\frac{\Delta_2 F'(J)}{4(J+1/2)}$	$\frac{\Delta_2 F''(J)}{4(J+1/2)}$	$\frac{\Delta_2 F'(J)}{4(J+1/2)}$	$\frac{\Delta_2 F''(J)}{4(J+1/2)}$
14	0,4956	0,5410				
15	0,4948	0,5395	0,4637	0,5061		
16	0,4939	0,5394	0,4648	0,5068	0,4356	0,4755
17	0,4927	0,5376	0,4657	0,5085	0,4383	0,4779
18	0,4915	0,5361	0,4660	0,5085	0,4405	0,4811
19	0,4904	0,5356	0,4662	0,5085	0,4422	0,4824
20	0,4899	0,5344	0,4664	0,5095	0,4435	0,4838
21	0,4890	0,5338	0,4670	0,5095	0,4448	0,4858
22	0,4888	0,5333	0,4672	0,5101	0,4463	0,4869
23	0,4882	0,5330	0,4679	0,5106	0,4473	0,4884
24	0,4877	0,5323	0,4682	0,5112	0,4489	0,4898
25	0,4875	0,5321	0,4685	0,5115	0,4499	0,4912
26	0,4875	0,5312	0,4690	0,5119	0,4508	0,4922
27	0,4863	0,5313	0,4697	0,5119	0,4519	0,4934
28	0,4861	0,5303	0,4692	0,5126	0,4532	0,4939
29	0,4855	0,5303	0,4695	0,5122	0,4533	0,4953
30	0,4853	0,5297	0,4695	0,5128	0,4542	0,4955
31	0,4847	0,5295	0,4699	0,5128	0,4547	0,4966
32	0,4846	0,5290	0,4697	0,5132	0,4555	0,4971
33	0,4844	0,5289	0,4701	0,5132	0,4557	0,4979
34	0,4841	0,5284	0,4703	0,5135	0,4565	0,4983
35	0,4834	0,5281	0,4704	0,5135	0,4571	0,4991
36	0,4833	0,5276	0,4701	0,5136	0,4576	0,4995
37	0,4825	0,5273	0,4704	0,5135	0,4576	0,4999
38	0,4827	0,5269	0,4699	0,5135	0,4582	0,5002
39	0,4823	0,5270	0,4705	0,5135	0,4580	0,5006
40	0,4820	0,5266	0,4704	0,5139	0,4589	0,5052
41	0,4820	0,5259	0,4704	0,5139	0,4591	0,5016
42	0,4814	0,5257	0,4706	0,5135	0,4594	0,5018
43	0,4811	0,5257	0,4703	0,5136	0,4598	0,5017
44			0,4703	0,5138	0,4597	0,5021
45					0,4599	0,5026

valeurs de J , ou verront leur valeur décroître faiblement à mesure que le nombre quantique augmente.

La seule hypothèse possible remplissant ces conditions est l'hypothèse V fixant les valeurs $m = n = 14$.

Dans cette hypothèse, la décroissance des valeurs

$\frac{\Delta_2 F(J)}{4(J+1/2)}$ étant faible, on peut considérer en première approximation que les constantes B' et B'' sont données par les valeurs moyennes de $\frac{\Delta_2 F'(J)}{4(J+1/2)}$ et $\frac{\Delta_2 F''(J)}{4(J+1/2)}$.

On obtient ainsi les valeurs :

$$B' = 0,4993 \text{ cm}^{-1}$$

$$B'' = 0,5431 \text{ cm}^{-1}$$

On vérifie que la valeur $B'' - B' = 0,0438 \text{ cm}^{-1}$ est en bon accord avec la valeur obtenue graphiquement. On peut alors obtenir la valeur de ν_0 en utilisant la relation :

$$2 \nu_0 = R(J-1) + P(J) + 2(B'' - B')J^2$$

Le tableau XXVI indique, en face de chaque valeur de J , la valeur de ν_0 obtenue à partir de la relation précédente. Cette valeur reste constante, dans les limites d'erreur admises, et conduit à la valeur moyenne : $\nu_0 = 29\,125,00 \text{ cm}^{-1}$. Le fait qu'on retrouve, pour toutes les valeurs de J , la même valeur de ν_0 , constitue une bonne vérification de l'hypothèse de numérotation admise. Une confirmation supplémentaire se trouve apportée si on calcule le nombre d'ondes ν_H de l'arête en portant dans la formule $\nu_H = \nu_0 + \frac{(B' + B'')^2}{4(B'' - B')}$, les valeurs de ν_0 , B' et B'' que l'on vient de déterminer. La valeur ainsi obtenue est en effet $\nu_H = 29\,131,20 \text{ cm}^{-1}$, très proche de la valeur expérimentale $\nu_{H \text{ exp}} = 29\,131,23 \text{ cm}^{-1}$.

Tableau XXVI

Hypothèse $m = n = 14$ $B' = 0,4993 \text{ cm}^{-1}$ $B'' = 0,5431 \text{ cm}^{-1}$ $B'' - B' = 0,0438 \text{ cm}^{-1}$	
J	$\nu_0 (\text{cm}^{-1})$
15	29,124,98
16	124,96
17	124,98
18	124,99
19	124,98
20	124,99
21	124,99
22	124,99
23	124,99
24	125,01
25	125,00
26	124,99
27	125,02
28	125,04
29	125,04
30	125,02
31	125,05
32	125,02
33	125,03
34	125,01
35	125,06
36	125,02
37	125,03
38	125,02
39	124,97
40	125,01
41	124,96
42	125,01
43	124,99
44	124,99

IV - DETERMINATION DES CONSTANTES DE ROTATION.

Méthode.

Les valeurs des constantes B' et B'' déduites des relations de combinaison ne sont que des valeurs approchées puisqu'elles ont été obtenues en négligeant les termes où interviennent les constantes D' et D'' . Ces termes doivent être pris en considération dans une détermination précise des constantes de rotation et il est alors nécessaire de tenir compte des raies de nombre quantique élevé.

On sait que les nombres d'ondes des raies P et R d'une même bande peuvent être représentés par une formule unique :

$$\nu = \nu_0 + (B' + B'')m + (B' - B'' - D' + D'')m^2 - 2(D' + D'')m^3 - (D' - D'')m^4$$
 dans laquelle $m = -J$ pour la branche P et $m = J+1$ pour la branche R.

Le nombre quantique correspondant à chaque raie ayant été déterminé, on connaît la valeur de m à associer à chaque nombre d'ondes expérimental. Le problème de la détermination de B' , B'' , D' , D'' est alors le problème de la détermination des coefficients du polynôme du quatrième degré en m , qui représente le mieux la série des nombres d'ondes expérimentaux correspondants. Cette détermination a été effectuée par une méthode de moindres carrés à l'aide d'un ordinateur IBM 1620.

Dans le tableau XXVII figurent les nombres d'ondes calculés à l'aide des constantes ainsi déterminées et les valeurs expérimentales correspondantes.

On constate une très bonne concordance entre les valeurs théoriques et les valeurs mesurées.

Tableau XXVII

J	Branche P		Branche R	
	ν calculé cm ⁻¹	ν expérimental cm ⁻¹	ν calculé cm ⁻¹	ν expérimental cm ⁻¹
0			29 125,91	29 125,82 *
1	29 123,82	29 123,71 **	126,83	126,75 *
2	122,64	122,52 **	127,66	127,59 *
3	121,38	121,38	128,40	128,36 *
4	120,03	119,98	129,05	129,01 *
5	118,59	118,56	129,61	129,62 *
6	117,07	117,06	130,09	130,12 *
7	115,45	115,43	130,49	130,47 *
8	113,76	113,73	130,79	130,82 *
9	111,97	111,98	131,01	} 29 131,23 *
10	110,09	110,10	131,13	
11	108,13	108,15	131,17	
12	106,09	106,10	131,13	
13	103,95	103,98	131,00	} 29 130,82 *
14	101,73	101,72	130,77	
15	99,42	99,44	130,46	
16	97,02	97,02	130,07	
17	94,54	94,52	129,58	129,62 *
18	91,97	91,99	129,01	129,01 *
19	89,31	89,34	128,35	128,36 *
20	86,57	86,58	127,60	127,59 *
21	83,74	83,77	126,76	126,75 *
22	80,82	80,84	125,84	125,82 *
23	77,81	77,82	124,82	124,83
24	74,72	74,73	123,72	123,71 **
25	71,53	71,54	122,53	122,52 **
26	68,27	68,25	121,25	121,25
27	64,91	64,94	119,89	119,92
28	61,47	61,48	118,43	118,43
29	57,94	57,98	116,89	116,89
30	54,32	54,32	115,25	115,27
31	50,61	50,65	113,53	113,53
32	46,82	46,81	111,72	111,72
33	42,94	42,95	109,82	109,81
34	38,97	38,94	107,83	107,86
35	34,91	34,94	105,76	105,75

Tableau XXVII (suite)

36	29 030,77	29 030,76	29 103,59	29 103,58
37	26,53	26,55	101,33	101,32
38	22,21	22,23	98,99	98,92
39	17,80	17,78	96,55	96,57
40	13,31	13,31	94,02	93,99
41	29 008,72	29 008,68	91,41	91,40
42	29 004,05	29 004,10	88,70	88,69
43	28 999,29	28 999,32	85,91	85,93
44	94,44	94,46	83,02	83,03
45	89,50	89,47	80,05	80,05
46	84,48	84,41	76,98	76,98
47	79,36	79,38	73,83	73,82
48	74,16	74,17	70,58	70,58
49	68,87	68,85	67,24	67,24
50	63,49	63,53	63,82	63,85
51	58,02	58,08	60,29	60,30
52	52,46	52,48	56,68	56,68
53	46,81	46,77	52,98	52,94
54	41,08	41,08	49,19	49,21
55	35,25	35,20	45,30	45,35
56	29,34	29,41	41,33	41,35
57	23,33	23,37	37,26	37,23
58	17,24	17,23	33,10	33,10
59	11,05	11,01	28,84	28,81
60	04,78	04,76		

N.B. - Les raies marquées d'un astérisque sont les raies R situées entre l'origine et l'arête de la bande et les raies R formant le retour de la branche, qui leur sont superposées.

- Les raies marquées de deux astérisques sont les raies R et les raies P qui sont superposées.

D'autre part, l'analyse de rotation est en parfait accord avec l'aspect de la structure de rotation tel qu'il a été décrit plus haut. En particulier la valeur admise : $\nu_0 = 29\,124,91\text{ cm}^{-1}$, situe l'origine de la bande à l'emplacement de la raie R(23) de nombre d'ondes : $R(23) = 29\,124,83\text{ cm}^{-1}$.

Dans le but d'obtenir une vérification supplémentaire de la numérotation quantique finalement admise, on a cherché à représenter la série des nombres d'ondes de l'ensemble des raies P et R par la formule utilisée pour la détermination des constantes :

$$\nu = \nu_0 + (B''+B')m + (B'-B''-D'+D'')m^2 - 2(D'+D'')m^3 - (D'-D'')m^4$$

mais en donnant cette fois au nombre m , une valeur différente de la valeur adoptée précédemment.

Le tableau XXVIII résume les différents cas qui ont été ainsi envisagés. Chaque ligne indique, dans le cas considéré, les valeurs de m adoptées pour les raies P d'une part, et les raies R d'autre part. Les valeurs de m sont exprimées en fonction du nombre quantique J déterminé précédemment.

Tableau XXVIII

Branche P	Branche R
$m = -J+1$	$m = J-1$ $m = J$ $m = J+1$
$m = -J$	$m = J$ $m = J+1$ $m = J+2$
$m = -J-1$	$m = J+1$ $m = J+2$ $m = J+3$
$m = -J-2$	$m = J$ $m = J+2$

La détermination des coefficients des différents polynômes a été effectuée sur ordinateur par la même méthode de moindres carrés. On constate alors que, seule, l'hypothèse de numérotation adoptée vérifie l'ensemble des critères suivants :

- la valeur de $B''-B'$ ainsi calculée est compatible avec la valeur obtenue graphiquement,
- les valeurs de B' , B'' et v_0 conduisent à une valeur théorique du nombre d'ondes de l'arête compatible avec sa valeur mesurée,
- les écarts entre les valeurs calculées des nombres d'ondes et leurs valeurs expérimentales restent compris, pour l'ensemble des raies dans les limites d'erreur admises.

Résultats.

L'analyse de rotation de la bande étudiée du spectre AsN montre qu'elle est constituée d'une branche P et d'une branche R. Elle doit donc être attribuée à une transition inconnue ${}^1\Sigma - {}^1\Sigma$ de la molécule AsN.

Cette transition électronique ne donne naissance qu'à une seule bande intense : la bande qui vient d'être étudiée. Il semble donc possible de considérer cette bande comme la bande (0,0) d'un système ${}^1\Sigma - {}^1\Sigma$. On peut alors, dans ces conditions, prendre les constantes B' , D' , B'' , D'' , déduites de l'analyse de rotation comme constantes relatives aux niveaux $v = 0$ des deux états électroniques concernés.

Les valeurs de ces constantes sont rassemblées dans le tableau XIX ainsi que les valeurs des distances internucléaires correspondantes. Celles-ci ont été calculées à partir des constantes de rotation à l'aide de la formule déjà utilisée dans la première partie de cette étude :

$$B = \frac{h}{8\pi^2 \mu r^2 c}$$

et en adoptant, pour les constantes c , h et N les valeurs indiquées précédemment.

Tableau . XIX

Etat	$B_o (cm^{-1})$	$D_o (cm^{-1})$	$r_o (\text{\AA})$
Etat supérieur	0,5011	$8,8.10^{-7}$	1,688
Etat supérieur	0,5447	$7,9.10^{-7}$	1,620

CHAPITRE VI

ETATS ELECTRONIQUES DE AsN.

Les analyses de rotation précédentes ont porté, d'une part sur les bandes (0,0), (0,1) et (0,3) du système attribué par SPINKS à une transition entre un état ${}^1\Pi$ et l'état fondamental $X{}^1\Sigma^+$ et, d'autre part, sur une nouvelle bande que l'on a attribuée à une transition inconnue ${}^1\Sigma - {}^1\Sigma$. L'intensité relativement grande de cette dernière bande incite à penser que, dans cette transition, l'état électronique inférieur est encore l'état fondamental qui se trouve être effectivement un état ${}^1\Sigma$. On peut se demander dans quelle mesure cette hypothèse est compatible avec les résultats obtenus à partir des analyses précédentes. En effet, pour chacune des bandes étudiées, on a déterminé des valeurs des constantes de rotation. On peut considérer ces valeurs comme assez précises dans le cas de la bande du système ${}^1\Sigma - {}^1\Sigma$. Il est cependant loin d'en être de même pour le système ${}^1\Pi - {}^1\Sigma$, comme on l'a montré, en analysant les causes d'erreurs possibles, dans la discussion des résultats obtenus. On peut donc comparer les valeurs des constantes de rotation B''_0 obtenues dans ces conditions, pour les états inférieurs des deux transitions électroniques. Ces valeurs sont suffisamment proches pour qu'elles puissent être considérées comme compatibles avec l'hypothèse envisagée et leur écart permet alors d'évaluer l'erreur qui affecte les résultats obtenus par l'analyse partielle des bandes du système ${}^1\Pi - {}^1\Sigma$.

Dans ces conditions, les états électroniques observés de la molécule AsN seraient au nombre de trois : l'état fondamental $X{}^1\Sigma^+$ et deux états excités : un état ${}^1\Pi$ et un état ${}^1\Sigma$.

Etat fondamental $X^1\Sigma^+$.

Les constantes ω_0 et $\omega_0 x_0$ ont été déterminées par SPINKS à l'issue de son analyse de vibration du système $^1\Pi - X^1\Sigma^+$: on peut calculer, à partir de ces valeurs, les constantes ω_e et $\omega_e x_e$.

D'autre part, les valeurs des constantes de rotation peuvent être déduites des analyses que nous avons effectuées. L'étude de la bande (0,0) du système $^1\Pi - X^1\Sigma^+$ et celle de la bande (0,0) du système $^1\Sigma - X^1\Sigma^+$, conduisent à des valeurs légèrement différentes de la constante de rotation B_0 relative au niveau de vibration $v=0$ de l'état fondamental. Cependant, comme on l'a déjà remarqué, la détermination effectuée à partir du système $^1\Sigma - X^1\Sigma^+$ semble beaucoup plus précise car elle a été faite à partir d'un grand nombre de raies P et R et dans une bande où il n'apparaît aucune perturbation. C'est donc la valeur B_0 ainsi obtenue que l'on retiendra.

Il n'a pas été possible de déterminer une valeur de la constante D à partir de l'analyse de rotation des bandes du système $^1\Pi - X^1\Sigma^+$: en effet, les raies qui correspondent à des nombres quantiques suffisamment élevés pour que les termes en D ne soient plus négligeables, sont fortement perturbées dans les bandes étudiées. On adoptera donc pour valeur de la constante D_e la valeur, très proche, de la constante D_0 déduite de l'analyse de la bande (0,0) de la transition $^1\Pi - X^1\Sigma^+$.

Par contre, on ne peut obtenir la valeur de la constante α_e qu'à partir de l'étude des bandes du système $^1\Pi - X^1\Sigma^+$ puisqu'on n'observe qu'une seule bande attribuée à la transition $^1\Sigma - X^1\Sigma^+$.

On déduira alors des valeurs ainsi adoptées pour les différentes constantes, la valeur r_e de la distance internucléaire à l'équilibre.

Ces différents résultats sont rassemblés dans le tableau XXX.

On peut, d'autre part, à l'aide de la formule $D_0 = \frac{\omega_0^2}{4 \omega_0 x_0}$, déduire des valeurs ω_0 et $\omega_0 x_0$ proposées par SPINKS, celle de l'énergie de dissociation D_0 ; on est ainsi conduit à la valeur :

$$D_0 = 52\,664 \text{ cm}^{-1}.$$

Etat $A^1\Pi$.

L'état $A^1\Pi$ apparaît très fortement perturbé. Les bandes du système $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$ classées par SPINKS dans un tableau de DESLANDRES correspondent à des transitions dont les niveaux supérieurs sont les niveaux $v = 0, 1, 2$ et 3 de l'état $A^1\Pi$. Cependant, SPINKS n'a identifié qu'une seule transition provenant du niveau $v = 2$ et donnant naissance à la bande $(2, 0)$ du système $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$. Cette bande se trouve déplacée de 33 cm^{-1} par rapport à la position théorique que l'on pourrait attendre, compte tenu des positions respectives des niveaux $v = 0, 1$ et 3 . Il semblerait, d'autre part, que certaines des bandes dont SPINKS a signalé l'existence, mais qu'il n'a pas classées, puissent, peut-être, correspondre à des transitions provenant de niveaux supérieurs de vibration, mais il faudrait alors admettre qu'ils sont, eux aussi, déplacés d'une façon notable. Dans ces conditions, la validité des constantes de vibration proposées par SPINKS pour l'état $A^1\Pi$ resterait limitée aux niveaux qu'il a étudiés et il serait impossible d'en déduire une valeur de l'énergie de dissociation ayant quelque signification.

D'autre part, toutes les bandes du système $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$ présentent une structure de rotation d'apparence très perturbée, comme l'a confirmé l'analyse partielle qui a été faite dans le cas des bandes $(0, 0)$, $(0, 1)$ et $(0, 3)$. Il existe donc de nombreuses et fortes perturbations de rotation, même dans les niveaux de vibration non déplacés.

Etat fondamental $X^1\Sigma^+$.

Les constantes ω_0 et $\omega_0 x_0$ ont été déterminées par SPINKS à l'issue de son analyse de vibration du système $^1\Pi - X^1\Sigma^+$: on peut calculer, à partir de ces valeurs, les constantes ω_e et $\omega_e x_e$.

D'autre part, les valeurs des constantes de rotation peuvent être déduites des analyses que nous avons effectuées. L'étude de la bande (0,0) du système $^1\Pi - X^1\Sigma^+$ et celle de la bande (0,0) du système $^1\Sigma - X^1\Sigma^+$, conduisent à des valeurs légèrement différentes de la constante de rotation B_0 relative au niveau de vibration $v=0$ de l'état fondamental. Cependant, comme on l'a déjà remarqué, la détermination effectuée à partir du système $^1\Sigma - X^1\Sigma^+$ semble beaucoup plus précise car elle a été faite à partir d'un grand nombre de raies P et R et dans une bande où il n'apparaît aucune perturbation. C'est donc la valeur B_0 ainsi obtenue que l'on retiendra.

Il n'a pas été possible de déterminer une valeur de la constante D à partir de l'analyse de rotation des bandes du système $^1\Pi - X^1\Sigma^+$: en effet, les raies qui correspondent à des nombres quantiques suffisamment élevés pour que les termes en D ne soient plus négligeables, sont fortement perturbées dans les bandes étudiées. On adoptera donc pour valeur de la constante D_e la valeur, très proche, de la constante D_0 déduite de l'analyse de la bande (0,0) de la transition $^1\Pi - X^1\Sigma^+$.

Par contre, on ne peut obtenir la valeur de la constante α_e qu'à partir de l'étude des bandes du système $^1\Pi - X^1\Sigma^+$ puisqu'on n'observe qu'une seule bande attribuée à la transition $^1\Sigma - X^1\Sigma^+$.

On déduira alors des valeurs ainsi adoptées pour les différentes constantes, la valeur r_e de la distance internucléaire à l'équilibre.

Ces différents résultats sont rassemblés dans le tableau XXX.

On peut, d'autre part, à l'aide de la formule $D_0 = \frac{\omega_0^2}{4 \omega_{x_0}}$, déduire des valeurs ω_0 et ω_{x_0} proposées par SPINKS, celle de l'énergie de dissociation D_0 ; on est ainsi conduit à la valeur :

$$D_0 = 52\,664 \text{ cm}^{-1}.$$

Etat $A^1\Pi$.

L'état $A^1\Pi$ apparaît très fortement perturbé. Les bandes du système $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$ classées par SPINKS dans un tableau de DESLANDRES correspondent à des transitions dont les niveaux supérieurs sont les niveaux $v = 0, 1, 2$ et 3 de l'état $A^1\Pi$. Cependant, SPINKS n'a identifié qu'une seule transition provenant du niveau $v = 2$ et donnant naissance à la bande $(2, 0)$ du système $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$. Cette bande se trouve déplacée de 33 cm^{-1} par rapport à la position théorique que l'on pourrait attendre, compte tenu des positions respectives des niveaux $v = 0, 1$ et 3 . Il semblerait, d'autre part, que certaines des bandes dont SPINKS a signalé l'existence, mais qu'il n'a pas classées, puissent, peut-être, correspondre à des transitions provenant de niveaux supérieurs de vibration, mais il faudrait alors admettre qu'ils sont, eux aussi, déplacés d'une façon notable. Dans ces conditions, la validité des constantes de vibration proposées par SPINKS pour l'état $A^1\Pi$ resterait limitée aux niveaux qu'il a étudiés et il serait impossible d'en déduire une valeur de l'énergie de dissociation ayant quelque signification.

D'autre part, toutes les bandes du système $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$ présentent une structure de rotation d'apparence très perturbée, comme l'a confirmé l'analyse partielle qui a été faite dans le cas des bandes $(0, 0)$, $(0, 1)$ et $(0, 3)$. Il existe donc de nombreuses et fortes perturbations de rotation, même dans les niveaux de vibration non déplacés.

L'analyse de rotation partielle effectuée précédemment, n'a porté que sur des bandes correspondant à des transitions dont le niveau supérieur est le niveau $v = 0$ de l'état $A^1\Pi$. Elle n'a donc permis de déterminer la valeur que de la seule constante de rotation B_0 relative à ce niveau. Comme l'a montré la discussion des résultats obtenus cette valeur n'est pas très précise : elle donne néanmoins l'ordre de grandeur, jusqu'ici inconnu, de cette constante, dans la mesure où une telle constante conserve une signification précise dans un niveau présentant de nombreuses perturbations.

La valeur B_0 obtenue est rappelée dans le tableau XXXI en même temps que la valeur r_0 que l'on peut en déduire et que la valeur du terme T_0 qui situe, dans l'échelle des énergies, l'état électronique $A^1\Pi$.

Etat $B^1\Sigma^+$.

L'existence de l'état $B^1\Sigma$ est attestée par la mise en évidence d'une transition $B^1\Sigma - X^1\Sigma^+$. D'après les règles de sélection des transitions électroniques, un état Σ^+ ne peut se combiner avec un autre état Σ que s'il présente la même symétrie Σ^+ . L'état $B^1\Sigma$ doit donc être aussi un état Σ^+ .

Seul, a pu être observé le niveau $v = 0$ de l'état $B^1\Sigma^+$ puisque l'on a attribué à une transition $(0,0)$, l'unique bande du système $B^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$. Les seules constantes qu'il a été possible de déterminer sont donc les constantes de rotation relatives à ce niveau de vibration et dont les valeurs ont été déduites de l'analyse de la bande $(0,0)$ du système $B^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$.

Ces valeurs sont rappelées dans le tableau XXXI en même temps que les valeurs des grandeurs correspondantes de l'état $A^1\Pi$.

Tableau XXX

Constantes de l'état fondamental $X^1\Sigma^+$.

ω_e (cm^{-1})	$\omega_e x_e$ (cm^{-1})	B_e (cm^{-1})	D_e (cm^{-1})	r_e ($\text{\AA}$)
1068,0	5,36	0,5466	$7,9 \cdot 10^{-7}$	1,617

Tableau XXXI

Constantes relatives aux niveaux $v = 0$ des états

$A^1\Pi$ et $B^1\Sigma^+$.

Etat	T_o (cm^{-1})	B_o (cm^{-1})	D (cm^{-1})	r_o ($\text{\AA}$)
$A^1\Pi$	35 900,8	0,4891		1,709
$B^1\Sigma^+$	29 124,9	0,5011	$8,8 \cdot 10^{-7}$	1,688

Configuration électronique.

On peut, dans le but de déterminer la configuration électronique représentant l'état fondamental de la molécule AsN, considérer celles des molécules isoélectroniques NO^+ , PO^+ , AsO^+ .

En effet, comme le montre la discussion de LAKSHMAN et TIRUVENGANNA RAO /9/ concernant la molécule AsO^+ , on peut hésiter entre les deux configurations suivantes, susceptibles de représenter les états fondamentaux de ces molécules :

$$\begin{array}{ll} \dots\dots (z\sigma)^2 (y\sigma)^2 (w\pi)^4 (x\sigma)^2 & {}^1\Sigma^+ \\ \dots\dots (z\sigma)^2 (y\sigma)^2 (x\sigma)^2 (w\pi)^4 & {}^1\Sigma^+ \end{array}$$

Le premier type de configuration conviendrait mieux au cas de molécules comme NO^+ , de plus faible distance internucléaire, tandis que le second type serait mieux adapté au cas de molécules comme PO^+ et AsO^+ , de plus grandes distances internucléaires.

D'autre part, l'argumentation de LAKSHMAN et TIRUVENGANNA RAO s'appuyait sur la considération du seul état excité connu de AsO^+ qui est un état ${}^1\Sigma$. Ces auteurs ont, en effet, constaté que, si l'on admet que la configuration de cet état est celle qui correspond à l'état excité le plus bas, la configuration de l'état fondamental de AsO^+ doit être représentée par :

$$\dots\dots\dots (z\sigma)^2 (y\sigma)^2 (x\sigma)^2 (w\pi)^4$$

On peut développer des considérations analogues dans le cas de la molécule AsN.

Les molécules AsO^+ et AsN présentent de très grandes ressemblances : elles possèdent, en effet, le même nombre total d'électrons et leurs charges nucléaires ne diffèrent que d'une unité : on peut donc

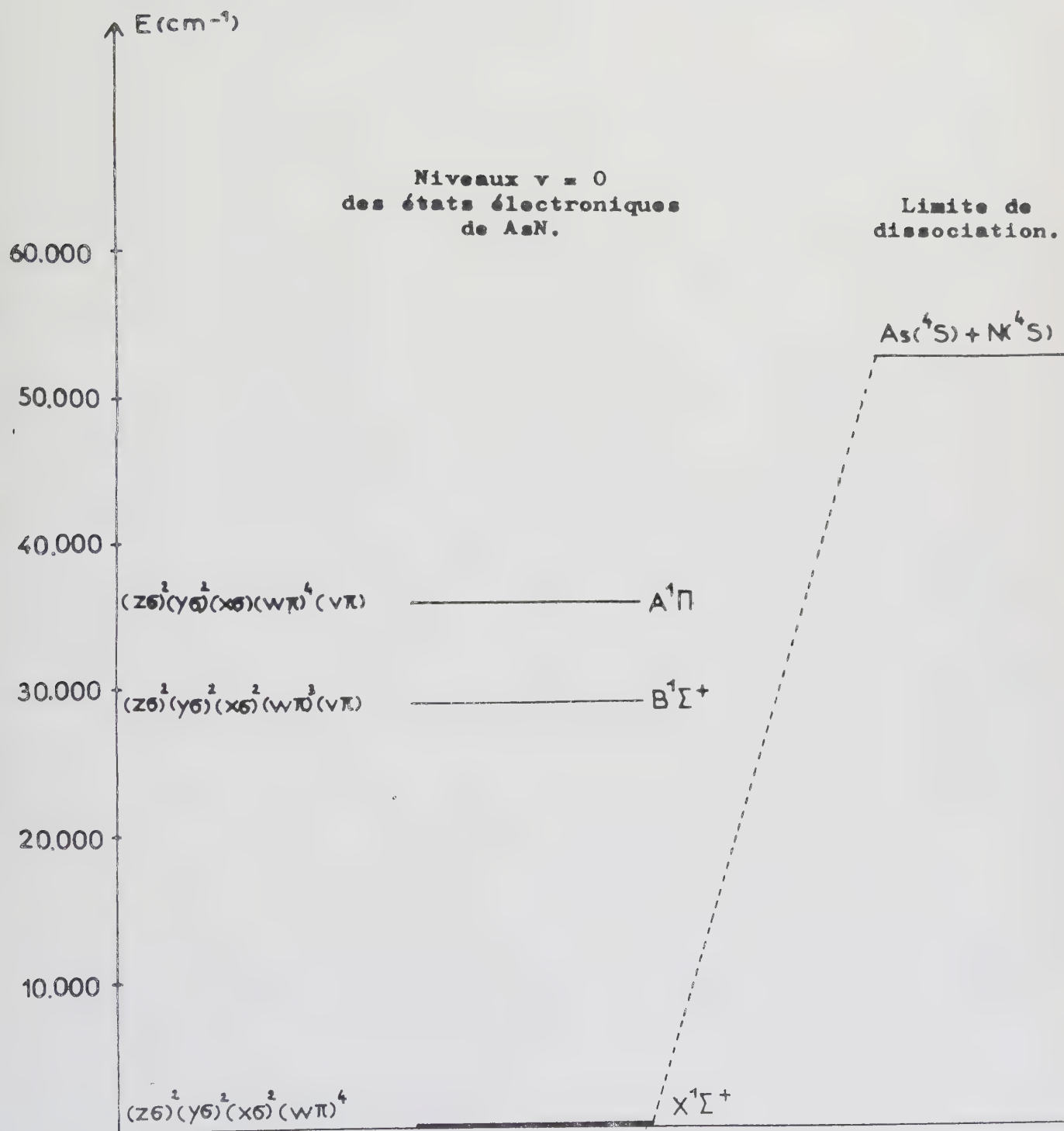
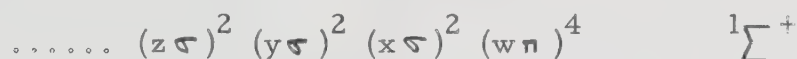


FIGURE 10

supposer qu'elles correspondent toutes deux, dans leur état fondamental, à la même configuration électronique.

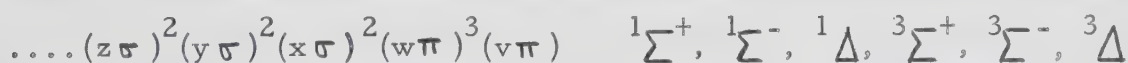
Cette hypothèse se trouve confirmée par l'examen des positions respectives, dans l'échelle des énergies, des états excités $A^1\Pi$ et $B^1\Sigma^+$. en effet, l'état $B^1\Sigma^+$ est situé en dessous de l'état $A^1\Pi$, comme le montre la figure 10. Considérons alors les deux configurations électroniques qui auraient pu être susceptibles de représenter l'état fondamental de AsN, c'est-à-dire la configuration :



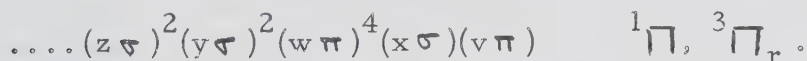
ou la configuration :



La configuration électronique de l'état excité le plus bas peut s'obtenir par le passage d'un électron, de la dernière orbitale à l'orbitale immédiatement supérieure ($v\pi$), qui est l'orbitale occupée, dans l'état fondamental de AsO, par l'électron supplémentaire de cette molécule. On obtiendrait ainsi, dans la première hypothèse, la configuration :

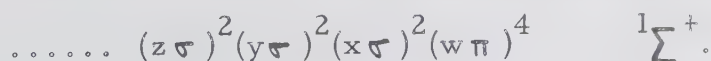


et dans la deuxième hypothèse, la configuration :



Cette seconde hypothèse ne permettrait donc pas d'expliquer l'existence de l'état $B^1\Sigma^+$ situé en dessous de l'état $A^1\Pi$, ce qui nous conduit à l'éliminer.

Il semble donc bien que l'on puisse admettre que l'état fondamental de la molécule AsN est représenté par la configuration électronique :



Dans ce cas, l'état $B^1\Sigma^+$ appartiendrait à la même configuration électronique :

$$\dots\dots (z\sigma)^2 (y\sigma)^2 (x\sigma)^2 (w\pi)^3 (v\pi) \quad {}^1\Sigma^+, {}^1\Sigma^-, {}^1\Delta, {}^3\Sigma^+, {}^3\Sigma^-, {}^3\Delta$$

que l'état excité le plus bas.

L'état $A^1\Pi$ correspondrait alors à la configuration :

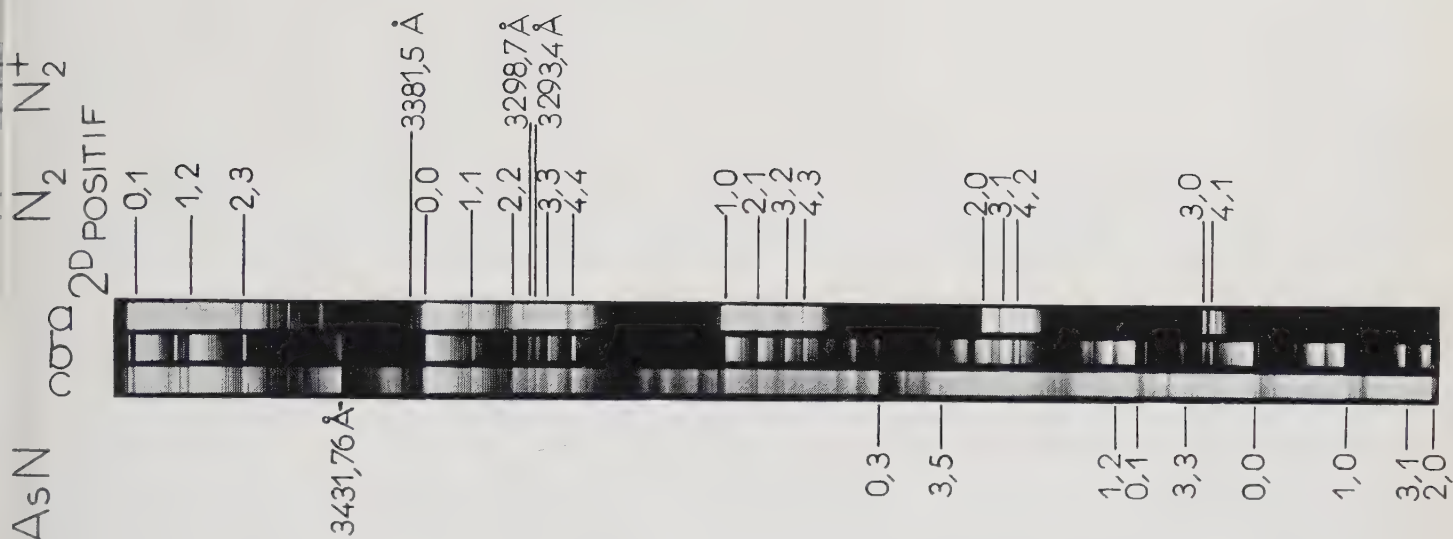
$$\dots\dots (z\sigma)^2 (y\sigma)^2 (x\sigma) (w\pi)^4 (v\pi) \quad {}^1\Pi, {}^3\Pi_r$$

CONCLUSION

L'excitation du spectre de la molécule AsN nous a permis d'observer le système $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$ d'une part, et d'autre part, une nouvelle bande que l'on a attribuée à une transition inconnue. On a pu déduire de l'analyse de rotation partielle des bandes (0,0), (0,1) et (0,3) du système $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$, les constantes de rotation des états $A^1\Pi$ et $X^1\Sigma^+$ et mettre en évidence certaines des perturbations de l'état $A^1\Pi$. Par ailleurs, l'analyse de rotation, à haute résolution, de la nouvelle bande nous a permis de l'attribuer à une transition $B^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ et de déterminer avec une grande précision les constantes de rotation des états $B^1\Sigma^+$ et $X^1\Sigma^+$. Enfin, par la considération des états électroniques de la molécule AsN, nous avons pu proposer une configuration électronique pour l'état fondamental de cette molécule.

Il nous est alors permis d'espérer que la détermination précise des constantes de rotation de l'état $X^1\Sigma^+$, qui ont été déduites de l'analyse de la bande (0,0) du système $B^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$, permettra de faire l'étude complète des perturbations de l'état $A^1\Pi$ par l'analyse, à haute résolution, de toutes les bandes du système $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$.

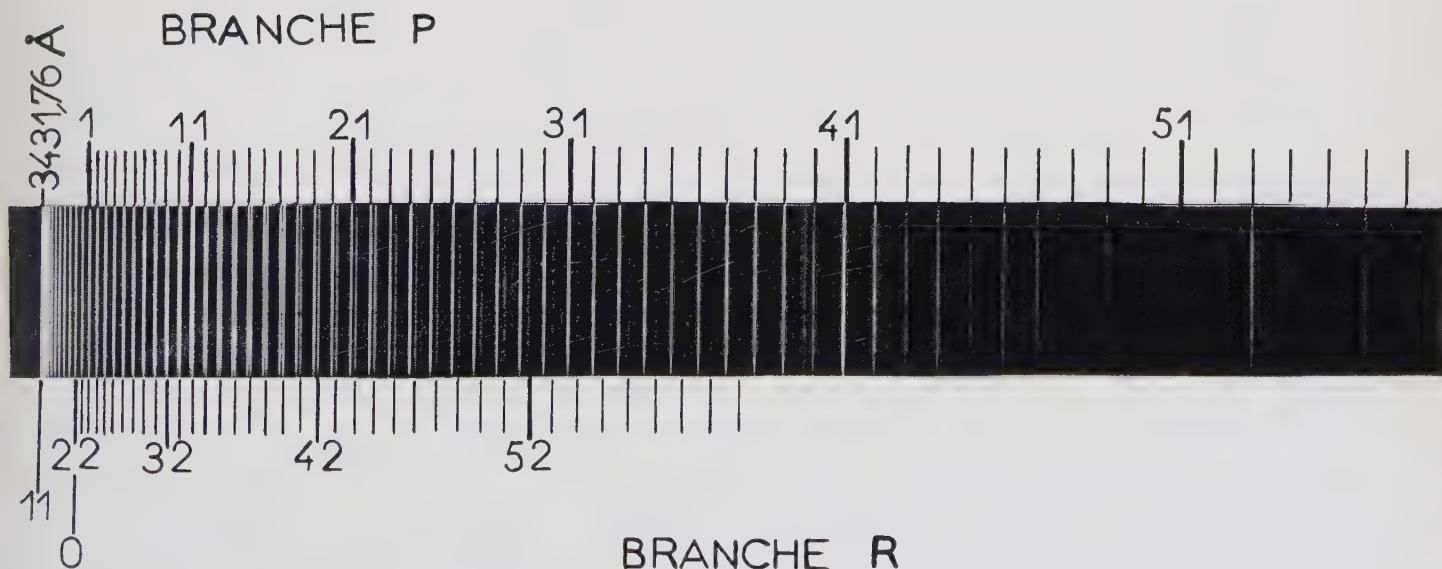
PLANCHE



SPECTRE 1

Spectre de la décharge à différentes températures :

a) Température ambiante ; b) 450° C ; c) 550° C ;



SPECTRE 2

Bande $\lambda = 3431,76 \text{ \AA}$ à haute résolution

BIBLIOGRAPHIE

- /1/ J.W.T. SPINKS, Z. Physik, 88, (1934), p. 511.
- /2/ J. d'INCAN et B. FEMELAT, C.R. 264, (1967), p. 1261.
- /3/ J. d'INCAN et B. FEMELAT, C.R. 267, (1968), p. 796.
- /4/ A.N. SAIDEL, W.K. PROKOFJEV, S.M. RAISKI, Table des raies spectrales, Veb Verlag Technik, Berlin, (1961).
- /5/ Ch. DEWITT COLEMAN, W.R. BOZMAN, W.F. MEGGERS, National Bureau of Standards Monograph 3, (1960).
- /6/ J. RUAMPS, Thèse de Doctorat ès Sciences, Lille, (1957).
- /7/ Physics To-day, 17, n°2, (1964), p. 48.
- /8/ G. HERZBERG, Spectra of diatomic molecules, Van Norstrand Company, (1959), p. 177.
- /9/ LAKSHMAN S.V.J. et P. TIRUVENGANNA RAO, Indian J. Phys., vol. 34, n°6, (1960), p. 278-288.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
EXCITATION ET DESCRIPTION DU SPECTRE DE AsN	3
Dispositif expérimental	3
Source	3
Analyse	5
Description du spectre	8
Système $^1\Pi - ^1\Sigma$	9
Bande $\lambda = 3431,8 \text{ \AA}$	11
ANALYSE DE ROTATION DES BANDES (0,0), (0,1) ET (0,3) DU SYSTEME $^1\Pi - ^1\Sigma$	13
Identification des différentes branches et méthode d'analyse	13
Etude des branches Q des bandes (0,0) et (0,1).....	16
Détermination graphique de la valeur $B'' - B'$	16
Essai d'interprétation	17
Etude des branches P des bandes (0,0) et (0,1)	21
Etude de la branche P de la bande (0,1)....	21
Identification des raies correspondantes de la bande (0,0)	23
Valeurs des constantes déduites de l'étude des bandes (0,0) et (0,1).....	25
Confirmation de l'analyse des bandes (0,0) et (0,1) par l'étude de la bande (0,3)	29
Calcul théorique des nombres d'ondes de la bande (0,3)	29
Discussion des valeurs théoriques obtenues	30

DISCUSSION DES RESULTATS CONCERNANT L'ANALYSE PRECEDENTE	35
Constantes déduites de l'analyse des bandes (0,0), (0,1) et (0,3)	35
Discussion des résultats	37
Discussion de la méthode de détermination des constantes	37
Approximations faites dans la méthode utilisée	38
Discussion de la valeur de la distance inter- nucléaire obtenue	41
ETUDE PARTIELLE DES PERTURBATIONS DU NIVEAU $v = 0$ DE L'ETAT $^1\Pi$	43
Identification de certaines raies perturbées dans les branches Q des bandes (0,0), (0,1) et (0,3)	43
Identification de certaines raies perturbées de la branche Q de la bande (0,1)	43
Identification des raies correspondantes de la bande (0,0)	46
Recherche des raies perturbées dans la bande (0,3)	53
Perturbations observées dans le niveau $v = 0$ de l'état $^1\Pi$	55
ANALYSE DE ROTATION DE LA BANDE $\lambda = 3432 \text{ \AA}$	59
Description de la structure de rotation	59
Identification des branches P et R	59
Intensité des raies de rotation	61
Détermination graphique de la valeur $B''-B'$	62
Détermination du nombre quantique des raies de rotation	64
Première détermination approchée	64
Détermination précise à l'aide des relations de combinaison	65
Détermination des constantes de rotation	73
Méthode	73
Résultats	77

III

ETATS ELECTRONIQUES DE AsN	79
Etat fondamental $X^1\Sigma^+$	80
Etat $A^1\Pi$	81
Etat $B^1\Sigma^+$	82
Configuration électronique	84
CONCLUSION.....	87
BIBLIOGRAPHIE	89

Vu :

Les Membres du Jury,

MM. J. JANIN,

J. d'INCAN,

R. GRANDMONTAGNE,

M. DUFAY.

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences

J. BRACONNIER.

Vu et accordé le permis d'imprimer,
LYON, le 2 décembre 1968.

Le Recteur,

P. LOUIS.

